

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIAI SZAKOSZTÁLYA

ZEMPLÉN GÉZA
TISZTELETI ELNÖK

DOBY GÉZA
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BINDER-KOTRBA GÉZA CSÜRÖS ZOLTÁN MAUTHNER NÁNDOR
SZÉKI TIBOR VARGA JÓZSEF

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

XLIX. ÉVFOLYAM 1943.

BUDAPEST
KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHAZY-UTCA 16. SZ.)

1943

Felelős szerkesztő és a kiadásért felelős : DR. PLANK JENŐ.

NYOMATOTT BUZÁROVITS GUSZTÁV KÖNYVNYOMDÁJÁBAN ESZTERGOM.

Felelős nyomdatulajdonos : PHILIPP JÓZSEF.

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

XLIX. évfolyam, 1943.

TARTALOM.

	Oldal
Békésy Miklós: Néhány újabb laboratóriumi eszközről	114
Csokán Pál: Az elektronmikroszkópiáról	121
Csűrös Zoltán és Petri István: Fenoplasztok előállítása hazai barnaszénkátrány-krezolból	11
— Darstellung von Phenoplasten aus Braunkohlenteer-Kresolen	26
Csűrös Zoltán és Zalay Endre: A karbamid és formaldehid addíciós és kondenzációs termékei	58
— Über die Additions- und Kondensationsprodukte von Harnstoff und Formaldehyd	79
Csűrös Zoltán és Zech Konstantin: Barnaszénkátrány krezolok kéntelenítése és tisztítása	1
— Entschwefelung und Reinigung von Braunkohlenteer-Kresolen	10
Doktori értekezések kivonatai	147, 192
Jámbor Béla: Az E-vitamin potenciométeres meghatározása	153
— Potentiometrische Bestimmung des Tocopherols	168
Jelentés a Szakosztály üléseiről	80, 120, 196
Jendrassik Aladár és Papp Szilárd: Fluoridok meghatározása vízben	137
Könyvismertetés	32, 80, 150, 194
Lapszemle	193
Mauthner Nándor: A resacetofenon glukozidjainak szintézise	52
— Die Synthese der Glucoside des Resacetophenons	54
— Az acylgyök vándorlása az orcinnál	55
— Über die Vandering der Acylgruppe beim Orcin	57
— A glukoresacetofenon szerkezete és új szintézises glukozidek	186
— Über die Konstitution des Glucoresacetophenons und neue synthetische Glucoside	189
— A glukobutein szintézise	190
— Die Synthese des Glucobuteins	192
Papp Szilárd: Módosított eljárás a víz szabad szénstavsartartalmanak pontos meghatározására	27
— Modifiziertes Verfahren zur genauen Bestimmung der freien Kohlensäure im Wasser	31

Papp Szilárd: lásd Jendrassik Aladár.	
Petri István: lásd Csürös Zoltán.	
Soós József: Vizsgálatok a nitrogén meghatározásáról Kjeldahl szerint	81
— Die Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl	100
Szabó Zoltán: Gázanalitikai problémák	109
— Gasanalytische Probleme	113
Takács Imre: A merkurojodát-elektrod viselkedése és néhány jódátoldat aktivitása	33, 100
— Verhalten der Merkurojodat-Elektrode und Aktivität der Jodatlösungen	108
Vas Károly: Tejeukoroldatok karamelizálódása	177
— Caramelisierung wässriger Lactose-Lösungen	186
Zalay Endre: lásd Csürös Zoltán.	
Zech Konstantin: lásd Csürös Zoltán.	
Zsolnay Tibor: Toxikológiai kérdések	169

4125

404

298
1943

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIAI SZAKOSZTÁLYA

DOBY GÉZA
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BINDER-KOTRBA GÉZA CSÜRÖS ZOLTÁN MAUTHNER NÁNDOR
SZÉKI TIBOR VARGA JÓZSEF ZEMPLÉN GÉZA
BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1943. JANUÁR—FEBRUÁR

XLIX. ÉVFOLYAM, 1—2. FÜZET

BUDAPEST
KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
(BUDAPEST, VIII., ESTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1943

TARTALOM.

	Oldal
<i>Csűrös Zoltán és Zech Konstantin:</i> Barnaszénkátrány krezolok kén- lenítése és tisztítása	1
— Entschwefelung und Reinigung von Braunkohlenteer-Kresolen	10
<i>Csűrös Zoltán és Petri István:</i> Fenoplasztok előállítása hazai barnaszén- kátrány-krezolból	11
— Darstellung von Phenoplasten aus Braunkohlenteer-Kresolen	26
<i>Papp Szilárd:</i> Módosított eljárás a víz szabad szénsavtartalmának pontos meghatározására	27
— Modifiziertes Verfahren zur genauen Bestimmung der freien Kohlensäure im Wasser	31
Könyvismertetés	32

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

H A V I S Z A K L A P

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XLIX. KÖTET.

1943. JANUÁR—FEBRUÁR

1—2. FÜZET.

Barnaszénkátrány krezolok kéntelenítése és tisztítása.

(A Műegyetem Textil-Kémiai Intézetéből.)

Csűrös Zoltán és Zech Konstantin-tól.

Érk. 1942. IX. 23.

Az eddig ismert kéntelenítő eljárások csak kőszeneből előállított krezolokra voltak alkalmazhatók. A barnászenek krezolja oly nagy mennyiségű és oly sokféle ként tartalmaz, hogy ha egy eljárás valamelyik kéntartalmú alkotórészt el is távolít, a többi visszamaradó kénvegyülettől még mindig a megengedhetőnél nagyobb kéntartalmú az ily módon tisztított krezol. Ezt bizonyítják egyrészt saját eredménytelen kísérleteink, melyek arra irányultak, hogy az irodalomban található kéntelenítő eljárásokat hazai barnaszén krezon próbáljuk ki, másrészt pedig az, hogy a barnászenek krezolját mindaddig csak alárendeltebb célokra (pl. talpfatelítés) lehetett felhasználni, a műanyagipar krezolszükségletét pedig kőszénkátrány krezollal kellett fedezni. A barnaszén kreholt alkalmatlanná tette erre nagy kéntartalma és a részben ettől, részben pedig a piridintől eredő átható kellemetlen szaga, amely a belőle készített műanyagtárgyakon még évek múlva is érezhető.

A krezol kéntelenítésére újabban bejelentett eljárások a következők:

A du Pont de Nemours cég 50 rész kreholt 8 rész 70—80%-os kénsavval mos 15—25 C°-on.¹

Barret Co. eljárása szerint csökkentett nyomáson való lepárlás hatására a kénvegyületek elroncsolódnak és nem desztillálnak át.²

Petrow zsírsavak jelenlétében desztillál és a párlatot tejsav, oxálsav, vagy borkősav oldattal mossza.³

Texas Co. a fenolgőzöket ólomszapon (alkalikus ólomoldatból kivált ólomoxid, -szulfid, -karbonát, -szulfát keveréke) vezeti át.⁴ Ez megköti a tiofenolokat. Levegőfúvatással regenerálható az iszap.

Monsanto Chemical Co. alkáli, vagy földalkáli karbonátról, bikarbonátról, vagy hidroxidról párolja le a fenolokat.⁵

J. Meyer a lúgos fenololdatot levegővel oxidálja és ezután vízgőzzel fúvatja.⁶

¹ Am. szab. 1,939.591.

² Am. szab. 1,926.665.

³ Orosz szab. 11.195.

⁴ Am. szab. 1,982.120.

⁵ Am. szab. 1,931.057.

⁶ Ném. szab. 584.857.

A *Bataafsche Petroleum Maatschappij* a lúgos fenololdatot oxidáló szerekkel (nátrium- és hidrogénperoxid, hipoklórossav, bárium-hipoklorit) kezeli és a képződött diszulfidokat kioldja a lúgból.⁷

A *Concordia Bergbau A. G.* a lúgos oldatot melegíti, míg a víz egy része ledesztillál, azután finom eloszlású anyagot (kokszipor, homok) ad hozzá és leszűri.⁸ Egy újabb szabadalmuk ezenkívül a lúgos oldatba a kénhidrogén megkötésére elegendő mennyiségű szulfittoldatot adagol.⁹ Egyik eljárásuk benzolban oldott fenol tiszta állapotban való kinyerését célozza. A lúgos kioldás előtt a benzolt nátriumkarbonát oldattal mossák. Az ezt követő lúgos kioldásból savanyításkor kiváló krezol a szabadalmi leírás szerint lényegesen kevesebb ként tartalmaz, mint a szódás mosás nélküli.¹⁰

Az *I. G. Farbenindustrie* 160 C⁰-t meg nem haladó hőmérsékleten, katalizátorok jelenlétében, levegővel oxidál. Katalizátorok: ammóniagáz, mangán és kobalt acetát.¹¹ Két további szabadalma nem kéntelenítésre, hanem a piridin eltávolítására vonatkozik. Ásványi, esetleg nem illó szerves savról desztillálja le a fenolokat,¹² vagy pedig foszforsav, esetleg savanyú foszfátok oldatával vonja ki a fenolokból a bázikus hatású részeket.¹³

Ezeket az eljárásokat végigpróáltuk, de csaknem eredménytelenül. A kénsavas mosás, még az azt követő csökkentett nyomásos lepárlással párosítva sem segített. A vákuumdesztilláció csökkenti a kéntartalmat, de a szag talán még tűrhetetlenebb, mint előtte volt. Nem segített az sem, ha a lepárlás előtt olajsavatadtunk a krezolhoz. Hasonlóképpen eredménytelen volt a karbonátokról, vagy bikarbonátokról való desztilláció is. A gőzöknek ólomvegyületeken való átvezetése sem eredményezett tiszta krezolt. A krezolátlúg hidrogénperoxidos oxidációja és az azt követő benzines extrakció kb. negyedére csökkentette az eredeti, 0.8%-os kéntartalmat, de a megmaradó 0.2% még mindig túl sok és a termék szaga sem kifogástalan.

Aránylag a legjobb eredményt úgy érték el, hogy *Meyer* szabadalma szerint a krezolátlúgba hidegen levegőt fúvattunk és utána benzinnel extraháltuk a lúg által meg nem kötött szerves vegyületeket. E két utóbbi eljárás nagy hátránya a benzinszükséglet. A benzint használat után kénteleníteni kell, ami a tioféntől eredő kéntartalom miatt nagyon nehézkes. Hasonló volt az eredménye egy másik eljárásnak is, amely szerint nátriumszulfít jelenlétében kell forralni a krezolátot, míg a semleges alkotórészek kidesztillálnak.

A könnyűolajnak a krezol kioldása előtt végzett szódás mosása úgyszólván semmit sem használt. Úgyszintén magának a krezolnak szódás mosása sem. Az eredeti kellemetlen szag ugyan eltűnt, de helyette egy másik, szintén kellemetlen, piridinre emlékeztető szag lépett fel.

⁷ Fr. szab. 824.612.

⁸ Ném. szab. 550.763.

⁹ Ném. szab. 550.764.

¹⁰ Ném. szab. 582.044.

¹¹ Ném. szab. 555.936.

¹² Ném. szab. 570.675.

¹³ Ném. szab. 582.845.

Abban a reményben, hogy az ásványolajok hatalmasan fejlett finomító technikájának valamelyik kéntelenítő eljárása a krezolokra is alkalmazható lesz, ennek az irodalmát is tanulmányoztuk. Annál is inkább, mert célunk volt, hogy lehetőleg olyan eljárást találjunk, amely a kéntelenítést a krezolnak a semleges olajból való kioldásával egyidejűleg végzi és lehetőleg magára a krezolt oldó olajra is tisztító hatású.

Az alkalmazott eljárások az alábbi nagyobb csoportokba oszthatók: kénsavas mosás, fémek és savak együttes hatásán alapuló tisztítás, derítőföldes eljárások, katalizátorok alkalmazása, finomító hidrálás, oxidáción alapuló módszerek, hipoklorit oldatos mosás, Doktor-oldatos mosás, alkáli fémek alkalmazása, nehézfém szappanokkal való kéntelenítés, alkálilúgos mosás, alkálilúgok oldást elősegítő anyagokkal párosítva, extrakciós eljárások, fémvegyületek kondenzáló és polimerizáló hatásán alapuló módszerek, valamint különféle fémsók vizes oldataival való mosás.

A nehézséget a tiofén eltávolítása okozza. Ugyanis ez csak olyan erőlyes beavatkozással bontható el, amelyet a krezol sem bír el kémiai változás nélkül. Nem használható a tömény kénsav, mert szulfonálja a krezolt, a híg kénsav viszont a tiofént sem szulfonálja és így hatástalan. A finomító hidrálás, amely kiválóan alkalmas a tiofén elbontására, azért nem jó itt, mert a krezol is könnyen hidrálódik. A többi eljárás pedig nem alkalmas arra, hogy a legnagyobb részben tioféntől eredő kéntartalmat eltüntesse.

Igen nagy reményekre jogosított az első kísérletek alapján az a csoport, amely nehézfém szappanokat használ kénmegkötő szerül. Ugyanis a réznaftenát és -rezinát néhány tizedszázaléknyi mennyiségben hozzáadva a krezolhoz, annak szinte tűrhetetlen szagát pillanatok alatt elvette és csak piridinszaggal kevert krezolszag volt érezhető. Hogy az eljárást a gyanta-, vagy nafténsavtól függetlenítsük, a réz krezolvegyületét állítottuk elő. Ez is oldódik krezolban és ugyanolyan hatású, mint a gyantasavas réz. Sajnos, a kénelemzések kimutatták, hogy ezek a rézvegyületek komoly kénmegkötő hatással nem rendelkeznek, sőt az ilyen rézvegyületekről ledesztillált krezol még kb. 0.1%-kal több kén tartalmaz, mint az egyszerűen vákuumban desztillált. Valószínűleg egy egyébként nem illó kénvegyület bomlik el a réz hatására, amelynek bomlástermékei már desztillálhatók. A rézsókról való ismételt desztilláció csak néhány század %-kal csökkenti tovább a kéntartalmat.

Megpróbáltuk a szóadás mosást tökéletesíteni. Az első mosáskor piridinszag lépett fel, amely többszöri mosás után is állandó maradt. Az elemzés kimutatta, hogy a kéntartalom csak egész jelentéktelenül csökkent. Ha a mosásra használt szódaoldatot megsavanyítottuk, egész kevés olaj vált ki, amelynek tiofenolra emlékeztető, rendkívül kellemetlen szaga volt. Ebből nyilvánvaló lett, hogy a krezol kellemetlen szaga egy kis mennyiségben jelenlevő, a krezolnál savanyúbb hatású anyagtól származik. Ha a szódával mosott krezol piridinszagát kénsavas mosással akartuk eltüntetni, ez sikerült is, de az eredeti tiofenol szag, ha gyengébben is, mint kezdetben, ismét fellépett. A kéntartalom pedig nem csökkent. Ez a jelenség várható volt, mert hiszen

egy savas és egy bázikus hatású anyag sőt alkot és az adott körülmények között bármelyiknek teljes eltávolítása csak igen nagy oldószer mennyiséggel lehetséges. Nemcsak azért, mert a nagy szerves molekulák sói jól oldódnak szerves oldószerekben, jelen esetben a krezolban, hanem azért is, mert a szódás kioldáskor bekövetkező, cserebomlással járó reakció megfordítható.

A következő lépés tehát az volt, hogy a két komponens közül az egyiket valamilyen módon teljesen eltávolítsuk. Ha a krezolt lúgban oldottuk, tejszerűen zavaros oldat keletkezett. A krezol nagybani kioldásakor nem tökéletes a lúgos krezolátoldat és a neutrális olaj szétválasztása és a krezol savanyítással történő kiválasztásakor a krezolátban emulgeált és a kis részben oldott állapotban jelenlevő semleges és lúgos anyagok feloldódtak a krezolban. A lúgos oldáskor pedig ismét kiváltak. Nagy lúgfeleslegben a savanyú szerves vegyületekhez kötött szerves bázis nátriummal való helyettesítése tökéletesen végbemegy. A zavarosodást okozó alkatrészek eltávolítására két út kínálkozott. Az egyik ezeknek a lúgos oldatból való kioldása, a másik pedig a vízgőzzel történő kidesztillálása. Tekintettel arra, hogy az eljárás arra készült, hogy azt iparilag is megvalósítsák, az utóbbi megoldás látszott célszerűbbnek, hogy ne legyen szükség az oldószer regenerálására.

Az első kísérletekben krezolból indultunk ki, mégpedig olyan krezolból, amelyet előzőleg háromszor 0.2%-nyi gyantasavas rézről desztilláltunk le vákuumban. Ezt oldottuk fel a krezolra számítva kb. 37% nátriumhidroxid felesleget tartalmazó 10%-os lúgban. A lúgos oldatot forrásig hevítve addig forraltuk, míg minden olaj átment.

A desztilláció meglehetősen hosszadalmas, az áthajtandó rész csekély illékonyasága miatt. Közben a krezolát is kismértékű bomlást szenved, azért a párlat mindig tartalmaz krezolt.

Az átdesztillált és a víz felszínén úszó olaj erősen piridinszagú. Piridintartalma 5–8%. Lúgban kb. 25%-a oldódik. A feloldódott rész a krezolát bomlásából származó krezol. Az olaj legnagyobb részben tehát semleges anyagból áll és ettől a semleges anyagtól származik a krezolban levő kén jelentékeny része. Ez is egyik oka annak, hogy a savas, vagy szódás mosáson alapuló kéntelenítő eljárások nem voltak megfelelő hatásúak ennél a krezolnál. Az átdesztillált olaj kén tartalma 4% körül van.

Mikor vízben oldhatatlan olajcseppek már nem mentek át, megszüntettük a forralást. A krezolát teljesen tiszta szagú volt, mentes a piridinszagtól. A lombikban kevés szurok maradt, igen nagy kén-tartalommal. Az oldat barna színű és teljesen átlátszó volt. Ebből a krezolátból sárgás színű, gyengén kellemetlen szagú krezol nyerhető savanyítás és ezt követő desztilláció útján.

A savanyítást először kénsavval végeztük. A kezdetben kiváló krezol teljesen tiszta szagú volt, csak a savanyítás vége felé, mikor a lúg karbonát tartalmától származó pezsgés kezdődött, lépett fel a szódás mosófolyadék savanyításánál megismert tiofenol szag. Ez szódás mosáskor eltűnt, anélkül, hogy piridinszag lépett volna fel. A tiofenol részben kioldódott, részben szagtalan só alakjában a krezolban maradt. Vákuumdesztillációnál pedig, ugyancsak só formájában, a visszamaradó

szurokba került. A szuroknak savban való oldásánál aztán kellemetlen szaga újra előrulta.

Ezen jelenség alapján célszerűnek látszott a kénsav helyett széndioxidot használni savanyításra, annál is inkább, mert a széndioxidos savanyítás a kénsavsnál, ipari méretekben, sokkal olcsóbb. A széndioxidos savanyítással nyert krezol ugyanolyan tiszta szagúnak bizonyult, mint a kénsavas savanyításra kivált és utána szódaoldattal mosott termék. Annak eldöntésére, hogy a kénsavas savanyításra kivált anyagok valamivel nagyobb kéntartalma nem származik-e a kénsavból, csináltunk egy savanyítást sósavval is. Ez még a kénsavval nyert termékénél is egy kevéssel nagyobb kéntartalmú terméket eredményezett. Tehát a kénsavas savanyítással kapott kéntöbblet valóban a krezolból származik.

A desztilláció után a lombikban maradt krezolát lúg kezdetben teljesen tiszta volt, de levegőn csakhamar megtört és felületén hártya keletkezett. Mivel a tiszta krezolát oldat ezt nem mutatta és célunk nemcsak a kénvegyületek, hanem lehetőleg minden szennyezés eltávolítása volt, megpróbáltuk a következő forralást úgy végezni, hogy közben levegőt fúvattunk az oldatba. Így gondoskodtunk arról, hogy a lúgos oldatban oxidációra hajlamos vegyületek oxidálódjanak és ne szennyezzék magát a krezolt. Ebben a kísérletben sokkal több szurok vált ki és a szurok kéntartalma is nagyobb volt, mint a nem fúvatott krezolátból származóé.

Az oldat szűrés után levegőn hosszabb ideig állva is teljesen tiszta maradt, a savanyításkor felszabadult krezol desztilláció után víztiszta, kellemes krezol szagú. A fúvatás még egy előnnyel járt és ez az volt, hogy a desztilláció időtartama lényegesen megrövidült, mert már a fúvatás kivitte a semleges olaj nagy részét. Ebből a krezolátból akár kénsavval, akár széndioxiddal felszabadítva, tiszta szagú termék vált ki. Kéntartalma csak néhány század % volt. A tiofenol szagú savanyú kénvegyület tehát az egyéb szennyezésekkel együtt elroncsolódott, amit egyrészt magának a szurok mennyiségének, másrészt a szurok kéntartalmának emelkedése is bizonyít.

A következő lépés volt a tisztítást magán a nyers krezolon elvégezni, mert a gyantasavas rézről való előzetes lepárlás elkerülhetetlennek látszott. A folyamat ugyanúgy ment, mint előbb, csak valamivel több szurok maradt a lombikban. A levegőfúvatás itt is ugyanolyan előnyökkel járt, mint a desztillált krezolból kiinduló kísérleteknél. Az oxidált krezolátból kapott krezol sokkal tovább megtartotta tiszta fehér színét és akkor is csak gyengébben sárgult meg.

A krezolból kiinduló tisztítás nagy hibája, hogy lúgban való újbóli oldást tesz szükségessé, ami lúgpocsékolást jelent és a termelés a kiindulási krezolra számítva csak 70—75%-os. Kíváncsi volt tehát, hogy a tisztítás a krezolnak a könnyűolajból való kioldásával kapott krezoláton is elvégezhető legyen és így külön műveletet ne igényeljen. A könnyűolaj, amelyből kiindultunk, 28% krezolt tartalmazott. A krezolokkal kipróbált eljárás a könnyűolajból nyert krezolát lúgra is használható volt. Itt is megpróbáltuk a rézkrezolát tisztító hatását abban a reményben, hogy a savanyú kénvegyület szerves molekulájához

kötött réz nem a vizes lúgban fog oldódni, hanem a neutrális olajban és így a savanyításkor tisztább krezolhoz jutunk. A rézkrezolát adagolása azonban meglehetősen nehézkes. A készítmény krezolszagú pép, amit nem lehet megszárítani. Előállítás is külön műveletet jelent és így az egyszerűség rovására megy. Ezt elkerülendő, a könnyűolajhoz egész kevés lúgot adtunk, ami a könnyűolajban levő savanyúbb alkotórészek és egy kis krezol megkötésére volt csak elegendő. Ha most rézszulfátoldatot adtunk az olajhoz, a rézsó képződése a vizes oldatban végbement, a keletkezett só pedig, olajban oldható lévén, átoldódott az olajos rétegbe. Rövid rázatás után hozzáadtuk az egész szükséges lúgmennyiséget a szokásos 20% felesleggel, majd a lúgos réteg lebocsátása után levegőfúvatás és desztillálás következett. Összehasonlításként végeztünk olyan kísérleteket is, amelyekben a rézszulfát adagolása elmaradt és olyant is, ahol a levegőfúvatás maradt el. A rézzel és réz nélkül végzett tisztítás között kéntartalomban csak néhány század % különbség van a rezes tisztítás javára. Hasonlóképpen kicsi a különbség a levegővel fúvatott és az enélkül lepárolt krezolából származó krezolok között. Ha azonban ezeket a műveleteket elhagyjuk, éppen a kellemetlen tiofenol szagot hordozó anyag marad nyomokban a krezolban és nem nyerhetünk olyan tökéletes tiszta szagú krezolt, mintha a tisztítás e két lépését megtartjuk. Továbbá, amikor az egész kéntartalom már csak néhány század % nagyságrendű, minden további század %-nyi csökkenés az egész kénmennyiség igen nagyarányú csökkenését jelenti. Különösen a fúvatás nagyon fontos, mert nemcsak a ként csökkenti, hanem egyéb — gyantásodásra hajlamos — vegyületeket is eltávolít, amelyek a krezol utólagos elszíneződését okozzák. A kicsiben végzett kísérletekben a krezolátnak az olajtól való elválasztása csaknem tökéletes volt. Ezért a desztillációkor sokkal kisebb kéntartalmú olaj ment át, mint amikor semleges olajat is tartalmazó krezolból készített krezoláttal dolgoztunk, mert ez az olaj legnagyobb részben a krezolát bomlásából származó krezolból állott, amit bizonyított egyrészt víznél nagyobb fajsúlya, másrészt lúgban való csaknem teljes oldhatósága.

Megpróbáltuk a különféle tisztításokkal nyert és már lepárolt krezolokat gyantasavas rézről ledesztillálni s azt tapasztaltuk, hogy ezáltal is elérhető egy egészen csekély kéntartalom csökkentés. Ha pedig a tiofenolszerű szag már csak nyomokban volt érezhető, akkor a gyantasavas rézről történő desztillálással ez is teljesen eltűnt.

Ha a krezol utólagos elszíneződését okozó anyagok eltávolítása nem volt tökéletes — nem kapott fúvatást a krezolát — és a krezol emiatt idővel megbarnult, sikerült oly módon színtelen krezolhoz jutni, hogy hidegen levegőt fúvattunk bele és utána ledesztilláltuk. Azonban tekintettel arra, hogy ennek végrehajtása egy külön desztillációt jelent, okosabb megmaradni a krezolát alakban végzett oxidáció mellett, már csak azért is, mert egyúttal a kéntartalmat is csökkenti és a semleges olaj kidesztillálását nagyon meggyorsítja.

A másik célt, hogy a semleges olajat is kéntelenítsük, nem sikerült elérni. A kezdeti kéntartalom igen nagy (5.3%) és főleg egy semleges kénvegyülettől, valószínűleg tioféntől származik, amelynek tökéletes eltávolítása csakis finomító hidrállással volna megoldható.

Lúgos mosás, Doktor-oldattal való mosás, utóbbi még 50%-os kénsavas behatással párosítva is hatástalan maradt. Erősebb kénsav pedig — amely a tiofénre szulfonálólág hat — elgyantásította az egész olajat.

Kísérleti rész.

Nyers krezol tisztítása krezolát alakban történő desztillációval.

500 g nyers krezolt (kéntartalma 0·8%) 2·3 liter 10%-os nátrium-hidroxidban (37% lúgfelesleg) oldva, 5 literes visszacsepegtető hűtő lombikban 140—145 C°-os olajfürdőn két óra hosszat forraltunk. Másnap ugyancsak olajfürdőn ledesztilláltunk belőle 1 litert. Mivel a párlat vége még nem volt teljesen tiszta, a lombikban levő krezoláthoz 1 liter vizet öntve újra desztilláltunk. Újabb 1 liter áthajtása után a párlat már teljesen tiszta volt. Átment 14·5 g olaj, kéntartalma 5·45%.

A lombikban kátrányos lerakódás volt, ezt benzollal oldottuk ki. A benzolos oldatot 10%-os sósavval ráztuk ki, hogy a savanyú alkotórészekhez kötött nátriumot eltávolítsuk. A benzol elpárolgása után visszamaradt 1·3 g szurok, kéntartalma 18·48%.

Szűrés után a krezolát-lúg térfogata 1200 cm³ volt.

a) 240 cm³-t 325 g 20%-os kénsavval megsavanyítva, kivált 88 g gyengén tiofenolszagú krezol. Termelés az egész anyagra átszámítva 88%. A krezolt háromszor mostuk vízzel. Szaga változatlan maradt. Kéntartalma 0·337%.

A mosott krezolból 25 g-ot ledesztilláltunk vákuumban. Átment 22 g. Termelés a kiindulási anyagra számítva 77%. Gyengén sárgás anyag, szaga változatlan, kéntartalma 0·12%.

A desztillált krezolt lepároltuk 0·1%-nyi gyantasavas rézről. Csaknem víztiszta, krezolszagú termék. (S = 0·105%.)

b) 240 cm³ krezolátlúgot széndioxiddal savanyítottunk meg. Kivált 85 g, vagyis a termelés 85%-os. A krezolt háromszor 50—50 cm³ vízzel mostuk még. Alig érezhető idegen szag rajta. Kéntartalma 0·33%.

30 g-ot vákuumban ledesztillálva átment 27 g. Termelés kiindulási anyagra számítva 76%. Szaga változatlan, színe gyengén sárgás. S = 0·05%.

A desztillált krezol egy részét lepároltuk 0·1%-nyi gyantasavas rézről. Színe és szaga kifogástalan. S = 0·042%.

Nyers krezol tisztítása krezolát alakban történő levegőfúvatással és desztillációval.

A fenti kísérletet megismételtük úgy, hogy az oldatot 140 C°-on két órán át fúvattuk levegővel. A további feldolgozás, mint az előbbi kísérletnél. A semleges olaj összesen 10·5 g volt. Kéntartalom 4·92%.

A szurok 4·3 g. Kéntartalma 18·79%.

a) A lúgos oldatot megszürtük. A szüredék térfogata 1750 cm³. 350 cm³-t (1/5 rész) 325 g 20%-os kénsavval megsavanyítva, kivált 91 g krezol. A krezolt háromszor mostuk vízzel. Tiszta szagú termék. Kéntartalma 0·186%. Vákuumdesztilláció után 0·048%.

b) 350 cm³ krezolátoldatot széndioxiddal savanyítottunk meg.

Háromszor vízzel mostuk. Tiszta szagú termék. Kéntartalma 0·185%, vákuumdesztilláció után 0·042%.

A desztillált krezol egy részét ledesztilláltuk még 0·1%-nyi gyantasavas rézről is. Kéntartalma 0·029%.

Krezol előállítása könnyűolajból.

4·5 liter könnyűolajhoz, amely 1260 g krezolt tartalmaz, 375 cm³ 10%-os nátriumhidroxid oldatot adva, félóráig rázattuk. Ezután beleöntöttünk 75 cm³ vízben oldott 9 g kristályos rézszulfátot és a rázást még félóráig tovább folytattuk. Most 4·7 liter 10%-os lúgot adtunk hozzá (20% felesleg) és még 1 óráig rázattuk. A keveréket választótölcsérben hagytuk egy napig és ezután a vizes részt lebocsátottuk. A krezolát mentes könnyűolajat eltettük későbbi kísérletekhez. A krezolát oldat összes térfogata 6·5 liter, ezt pontosan háromfelé osztottuk.

Egyik kísérletben az egész lúgot egyszerre adtuk hozzá és a rézszulfátoldat adagolást elhagytuk. A zárójelben közölt kéntartalmak erre a kísérletre vonatkoznak.

I. Az első harmada nem kapott semmiféle kezelést. 430 cm³-t $\frac{1}{5}$ részt 20%-os kénsavval savanyítottunk meg. Kivált 84 g krezol. Termelés 100%. Gyenge tiofenol szag érezhető. Kéntartalom 0·536% (0·558%).

50 g krezolt ledesztilláltunk vákuumban. Átment 43 g. Termelés a kiindulási anyagra számítva 86%. Szaga változatlan, hamar barnul. Kéntartalom 0·092% (0·202%).

Egy részt ledesztilláltunk 0·1%-nyi gyantasavas rézről. Ez a termék is hamar barnul, szaga csak keveset javult. Kéntartalom 0·062% (0·087%).

A krezolát oldatból egy további 430 cm³-t széndioxiddal savanyítottunk meg. Kivált 82 g krezol. Termelés 98%. A kivált anyagot háromszor vízzel mostuk. Igen gyenge idegen szag érezhető rajta. Kéntartalom 0·342% (0·464%).

50 g-t lepárolva 42 g ment át. Kiindulási anyagra számítva 82%-os a termelés. Szaga nem változott, színe hamar barnásra változott. Kéntartalom 0·105% (0·089%).

A desztillált terméket lepároltuk még 0·1%-nyi gyantasavas rézről. Szaga csaknem tiszta, de hamar barnul. Kéntartalom 0·067% (0·086%).

II. A krezolát oldat második harmadát 2 órán át főztük visszacsépegő hűtő alatt. Utána ledesztilláltunk belőle $\frac{3}{4}$ liter vizet és mivel a párlat vége még nem volt mentes az olajcseppektől, pótoltuk a ledesztillált vízmennyiséget és még 1 litert lepároltunk. Összesen 20 g olaj gyűlt össze. Kéntartalom 0·779% (0·276%).

A krezolátoldatot leszűrve, a szüredék térfogata 1250 cm³. A lombikban és a szűrőpapíron csak jelentéktelen mennyiségű szurokleválás volt látható. A szüredékből 310 cm³-t ($\frac{1}{4}$ rész) 20%-os kénsavval savanyítottunk meg. Kivált 104 g krezol. Termelés 99%. Gyengén kellemetlen szagú, kéntartalma 0·208% (0·291%).

50 g-t ledesztilláltunk vákuumban. Átment 45 g. Termelés a kiindulási anyagra számítva 89⁰/. Szaga változatlan, hamar megsárgult. Kéntartalom 0·034⁰/. (0·051⁰/.)

Egy mintát a desztillált anyagból lepároltunk még 0·1⁰/-nyi gyantasavas rézről. Szaga javult, de nagyon keveset, hamar megsárgult. Kéntartalom 0·033⁰/. (0·038⁰/.)

A szűrt krezolát oldatból 310 cm³-t széndioxiddal savanyítottunk meg. Kivált 83 g krezol. Termelés 99⁰/. Alig észrevehető idegen szag. Kéntartalom 0·162⁰/. (0·210⁰/.)

50 g krezolt vákuumban lepárolva átment 44 g. Termelés a kiindulási anyagra számítva 87⁰/. Szaga nem változott, hamar megsárgult. Kéntartalom 0·037⁰/. (0·035⁰/.)

A desztillált krezolból egy mintát lepároltunk még 0·1⁰/-nyi gyantasavas rézről. Színe változatlan, szaga csaknem teljesen tiszta. Kéntartalma 0,022⁰/. (0·032⁰/.)

III. A nyers krezolát oldat harmadik részletét forraltuk és fúvatuk levegővel. Átdestilláltunk először $\frac{3}{4}$ liter vizet, majd, mivel a párlat vége még tartalmazott olajcseppeket, egy liter víz pótlása után még $\frac{1}{2}$ liter. Az összegyűlt olaj mennyisége 12·4 g, kéntartalma 0·572⁰/. (0·554⁰/.)

A fúvatott krezolátot leszűrve, a lombikban maradt egy kevés szurok, de ezt nem dolgoztuk fel. Az oldat összes térfogata 1600 cm³. Ebből 530 cm³-t ($\frac{1}{3}$ rész) 20⁰/-os kénsavval megsavanyítva, kivált 138 g krezol (98·5⁰/.). Csaknem tisztaszagú anyag, kéntartalma 0·208⁰/. (0·278⁰/.)

80 g krezolt desztillálva átment 72 g. Termelés a kiindulási anyagra számítva 89⁰/. Alig sárguló termék, szaga nem változott. Kéntartalom 0·025⁰/. (0·039⁰/.)

A desztillált anyag egy részletét lepároltuk még 0·1⁰/-nyi gyantasavas rézről. Víziszta, kifogástalan szagú krezol. Kéntartalom 0·024⁰/. (0·024⁰/.)

A krezolátból 200 cm³-t ($\frac{1}{3}$ rész) széndioxiddal savanyítottunk meg. Kivált 50 g krezol. Termelés 95⁰/. Teljesen tiszta szagú anyag. Kéntartalom 0·160⁰/. (0·197⁰/.)

30 g-t ledesztilláltunk vákuumban. Átment 27 g. Termelés 86⁰/. Szaga változatlanul tiszta, hosszabb idő alatt sem sárgul. Kéntartalom 0·020⁰/. (0·028⁰/.)

Egy részt ledesztilláltunk 0·1⁰/-nyi gyantasavas rézről. Szaga változatlan, víziszta színű. Kéntartalom 0·014⁰/. (0·027⁰/.)

Összefoglalás.

A barnaszénkátrányból származó krezolátot és krezolt szennyező kénvegyületeknek csak egy része távolítható el vákuumdesztillációval. Ezek a szurokban maradnak. A megmaradó kén azonban még sokkal több a megengedettnél és ennek nagyrésze egy teljesen *semleges* kénvegyülettől származik, amely csakis a krezolátból távolítható el kivonás, vagy lepárlás segítségével. Ugyanakkor eltávoznak a krezol *bázikus hatású* szennyezései (piridin) is. A krezol kellemetlen szagát adó *savanyú hatású* anyag a nem tisztított krezolban valószínűleg

piridinsó alakban van jelen, a piridinmentes krezolból szódával kirázható. A levegőfúvatás folyamán sok elroncsolódik belőle. Rézszulfátos tisztítással nagyrészt az olajrétegben marad rézvegyület alakjában. A megmaradó kisebb része, ha széndioxiddal végezzük a savanyítást, nem szabadul fel, hanem részben a vizes rétegben marad, részben a krezolban oldódik fel. Ez utóbbi desztillációjánál a szurokba kerül. Kénsavas felszabadítás után egy vákuumdesztillációt követő, gyantásavas rézről való lepárlással tüntethető el.

Ha a lepárolt krezol hajlamos arra, hogy idővel megsárguljon, hidegen levegőt fúvatunk bele és ezután desztilláljuk. Így hónapokig színtelen marad.

Az eljárás a *Salgótarjáni Köszénbánya r.-t.* dorogi telepén nagyipari megvalósítást nyert, amit a laboratóriumi kísérletek alapján *Erdély Sándor* és *Kreybig Lajos* vezettek be.

* * *

A vizsgálatokat a Goldberger-alapítvány és a Salgótarjáni Köszénbánya r.-t. anyagi támogatásával végeztük, amiért ezen a helyen mondunk köszönetet.

Entschwefelung und Reinigung von Braunkohlenteer-Kresolen.

(Textilchemisches Institut der Technischen Hochschule Budapest, Ungarn.)

Bei der Vacuumdestillation von ungarischen Braunkohlenteer-Kresolen bleibt nur ein Teil ihres Schwefelgehaltes im Pech zurück. Der in das Destillat übergehende Schwefel ist viel mehr als zulässig. Zum grossen Teil stammt der Schwefel aus vollständig neutralen Verbindungen, die nur aus den alkalischen Kresollösungen entfernbar sind, und zwar mittels Wasserdampfdestillation oder Extraktion. Das Kresol enthält ferner saure Schwefelverbindungen (grösstenteils Thiophenole) von denen der unangenehme Geruch des Kresols stammt. In unseren Versuchen wurde die alkalische Kresollösung zum Sieden erhitzt, in die heisse Lösung Luft eingeblasen und endlich wurden die neutralen und basischen Bestandteile mit Wasserdampf abdestilliert. Die saueren Bestandteile (Thiophenole) wurden durch das Einblasen von Luft grösstenteils zerstört. Wenn die Ansäuerung der Lösung durch Kohlendioxyd geschah, so wurde der kleine unzerstörte Rest gar nicht freigesetzt und blieb in Salzform teils in der wässrigen Lösung, teils in dem Kresol gelöst. Bei der Destillation des letzteren blieb der Rest in dem Pechrückstand zurück. Wenn aber statt Kohlendioxyd Schwefelsäure benutzt wurde, so musste man das abdestillierte Kresol nach Zugabe vom harzsauren Kupfer noch einmal destillieren um den unangenehmen Geruch zu eliminieren. Den Gehalt des Kresols an Thiophenolen konnte man auch so verringern, dass man beim Lösen des Kresols aus dem Leichtöl, Kupfersulfat zusetzte.

Wenn die Kresolatlösung destilliert wurde ohne vorher Luft eingeblasen zu haben, so hat das durch Ansäuerung gewonnene und im Vacuum destillierte Kresol seine anfängliche wasserhelle Farbe nicht beibehalten und wurde in einigen Tagen braun. Durch Oxydation mit Luft bei Zimmertemperatur und nachheriger Destillation konnten wir wieder wasserhelles Kresol gewinnen, welches seine helle Farbe monatelang beibehielt. Bei den Versuchen, wo das Einblasen von Luft nicht weggelassen wurde, war diese nachherige Oxydation überflüssig.

Mit dieser Reinigungsmethode konnten wir den anfänglichen 0.8%-igen Schwefelgehalt in ungarischen Braunkohlenteer-Kresolen auf 0.014–0.025% verringern. Die Methode wurde bei der Salgótarjáner Steinkohlen Bergbau A. G. in Dorog auf Grund unserer Versuche von S. Erdély und L. Kreybig fabrikatorisch eingeführt.

Zoltán Csűrös u. Konstantin Zech.

Fenoplasztok előállítása hazai barnaszénkátrány-krezolból.

A Műegyetem Textil-Kémiai Intézetéből és a Klotild Első Magyar Vegyipar és Acetic Vegyiművek Egyesített r. t. kutató laboratóriumából.)

Csűrös Zoltán és Petri István-tól.

Érk. 1942. IX. 23.

A fenoplasztok alapanyagai a fenolok és a krezolok, melyeket az ipar eddig majdnem kizárólag a kőszénkátrány feldolgozása útján állított elő. A fenolok tisztítását és az egyes krezolok elválasztását az előállító gyárak saját módszereik szerint végzik.

A műanyaggyártásra az összes homológok teljes szétválasztása nem szükséges. Tökéletesen a fenolt különítik el. Az egyes krezol-homológok közül, ha egyáltalában elválasztást végeznek, többnyire csak az orto-krezolt távolítják el, míg a meta-krezol és para-krezol szétválasztása csak nagyértékű műanyagok gyártására jön számításba.

A műanyagipar számára a D. A. B. IV. minőségű krezol-keverék a legnagyobb fontosságú. Magyarország kevés kőszénnel rendelkezik, szenei legnagyobb részben fiatal eredetű barnaszenek. Krezol előállítására nincsen elegendő kőszénkátrány az országban, ezért a műanyagipar fokozódó krezol-szükségletét hazai nyersanyagból, a barnaszén lepárlási termékeiből kell előállítani.

A barnaszén-krezol előállítása barnaszénkátrányból indul ki. A nyers barnaszénkátrány-krezol megőrzi a barnaszénkátrány eredeti, rendkívül kellemetlen, erős szagát. A műanyaggyártás céljaira a nyers, erős kátrányszagú krezolok még nem használhatók fel. A krezolok tisztítása és a kátránytól eredő szag eltávolítása különleges feladat, s ezek a tisztító eljárások teljesen az előállító gyár titkát képezik. Magyarországon egyedül a Salgótarjáni Kőszénbánya R.-T. állít elő nagyobb mennyiségű barnaszén-krezolt dorogi lepárló telepén. A krezolok tisztítását, illetőleg szagtalanítását *Csűrös* és *Zech* eljárása alapján¹ teljes eredménnyel sikerült a vállalatnak megvalósítani.

A barnaszén-krezolokat az ipar eddig többnyire csak nyers állapotban használta fel. A tisztítási és szagtalanítási kérdések megoldása után ma a barnaszén-krezolok számára is megnyílt az a hatalmas alkalmazási terület, amelyben eddig a kőszénkátrány-krezolok voltak egyedül használhatók. (Karból-mész, Kresival, stb.)

Ezen alkalmazási lehetőségek háttérbe szorulnak a szorosan vett műanyagipari szükséglet mellett. Ez az ipar, mely hazánkban egyre komolyabb vegyipari tényező lesz, nyersanyagokban teljesen a külföldre volt utalva. A jövőben kétségtelenül további erős fejlődés várható, ezért szükségszerű, hogy a nyersanyagok előállításának hazai lehetőségeit rendszeresen felkutassuk. Ezen átfogó kutató munka egy részletét, a Magyarországon előállított barnaszénkátrány-krezol műanyagipari felhasználhatóságának kérdését, tettük vizsgálat tárgyává.

¹ *Csűrös Zoltán és Zech Konstantin*: Barnaszénkátrány-krezolok kéntelenítése és tisztítása. Magy. Chem. Folyóirat, XLIX. évf. 1. oldal.

A fenoplasztok fejlődésének első állomása 1872-be nyúlik vissza, amikor A. von Baeyer megfigyelte a fenol és a formaldehid egymáshatását.

L. H. Baekeland ismerte fel először a fenoplaszt műgyanták keményedésében rejlő ipari lehetőségeket. Az 1900-as évek elején természetesen kidolgozta a fenoplaszt műgyanták előállítását és a készített termékeknek olyan felhasználási területeket nyitott meg, melyekre előtte senki sem gondolt. Gyártmányait „Bakelite” néven hozta forgalomba és ezen a néven váltak a fenoplasztok közismertté.

Baekeland legfontosabb megfigyelése az volt, hogy a fenol-formaldehid reakció csak akkor vezet használható termékekhez, ha kormányzását enyhe eszközökkel, gyenge savval, kismennyiségű lúggal vagy lúgosan reagáló anyaggal hajtja végre. Ma már tudjuk, hogy a reakció kormányzása elsősorban a pH -tól függ, a katalizátor anyagsága másodrendű tényező. Baekeland szerint a gyanták három kondenzációs fokban állíthatók elő:

1. Bakelit „A”, melyet ma az európai kontinensen Lebach elnevezése szerint „rezol”-nak is neveznek. Szobahőmérsékleten folyékony, nehezen folyós vagy szilárd halmazállapotú lehet. Jól oldódik poláris oldószerekben, óvatos melegítéssel megolvasztható, az olvadt gyantra lehűtve megszilárdul és továbbra is oldható marad. Hosszú ideig tartó hőközlés alkalmazásakor bakelit „B”-vé alakul át.

2. Bakelit „B” vagy „rezitol” a gyantra további kondenzációs alakja. Szobahőmérsékleten szilárd, rideg, s a felsorolt oldószerekben már nem oldódik, hanem csak duzzad. Nem olvasztható meg mint a rezol, hanem hő hatására csak gumiszerűen képlékeny lesz. Hő és nyomás együttes alkalmazásával jól formálható és kellő idejű és intenzitású hőközléssel tovább kondenzálható, keményíthető.

3. Bakelit „C” vagy „rezit”. Keletkezik rezolból vagy rezitolból, elegendő ideig tartó hőközlés esetében. Mindenféle oldószerekben oldhatatlan, nem olvasztható meg. Csak igen erőyes kémiai eszközökkel tárható fel, mint például: naftollal, autoklávban, 160—180 C°-on, 24 órán át tartó melegítéssel² vagy alkáliakkal magas hőmérsékleten, hosszantartó behatás útján.³

A rezolok keményítése, rezitolá, illetőleg rezitté való alakítása eleinte sok nehézséget okozott, mert a keményedés alkalmával hólyagok léptek fel, melyeket elkerülni igen nehéz volt. Baekeland egyik alapvető megfigyelése az volt, hogy a hólyagképződés nyomás jelenlétében nem jön létre. A keményítés tehát legegyszerűbben fűtött sajtókban vihető keresztül, mikor is az anyag egyidejűleg végső formáját is felveszi. A rezolokat, illetőleg rezitolokat Baekeland alkalmas töltő anyagokkal (faliszttal, papírral, azbeszttel) és festékekkel keverte össze és ezáltal megalapította a fenoplaszt-présporok előállításának legfontosabb elemeit.

Baekeland szabadalmai alapján Amerikában és Európában bakelit-vállalatok alakultak s ezek látták el 1929-ig az egész világpiacot. Ez évben a szabadalmak nagy része lejárt, s a fenoplaszt ipar

² Esch und Nitsche: Plastische Massen, 8. VIII. 1938.

³ F. Raschig: D. R. P. 523 191.

újabb erős fejlődése indult meg. A szabadalom érvényességének utolsó éveiben sok iparvállalat készült fel fenoplasztok gyártásának megkezdésére s az előállítási körülményeket rendszeresen átdolgozták. Ezen gyári kutató munkák eredményeképpen a figyelem a savanyú katalizátorral készült gyantákra, a novolakokra terelődött.

A „novolak” gyanták hő hatására nem keményednek meg és a tulajdonságaikat többszöri megolvasztás alkalmával is megőrzik. Ha azonban a novolakot egyes formaldehid-tartalmú anyagokkal, például hexametilén-tetraminnal, vagy paraformaldehiddel bensőségesen elkeverjük és így vetjük hő hatása alá, a novolak-gyanta is hőre keményedővé válik. Ezt a módszert két lépcsős eljárásnak is nevezik, miután a kikeményítéshez egy második munkamenet beiktatása szükséges. A novolak előállítás első része nem sokban különbözik a rezol-készítéstől. A gyantafőzést kevesebb formaldehiddel végzik, s mivel hő hatására a gyanta nem keményedik meg, egyszerű desztillációval vízteleníteni lehet. Az iparban a lepárlást is csökkentett légnyomáson végzik, a víztelenített gyantát tálcákba eresztik le s lehülve összetörik.

A bakelizátorok szerepét már korán átvették a gumiiparban használatos fűtött, forgó hengerpárok, melyeken a novolak vagy rezolgyantát a töltőanyagokkal tökéletesen homogenizálni lehet. A hengerlés műveletét 90—130 C° közötti hőmérsékleten végzik.

A fenoplasztok végső keményítését általában 160—180 C° között hajtják végre. A még képlékeny, rezitol állapotban lévő gyanta-anyagnak rezitté való alakítását összekötik a formaadással, ezért a műveletet fűtött sajtókban hajtják végre. A rezitté alakulásnál a novolak-alapú sajtolóporok összehasonlíthatatlanul előnyösebben viselkednek, mint a rezol-gyantákból készült anyagok, mert kétszer-háromszor rövidebb idő alatt alakulnak rezitté. A sajtolók egy időegység alatt több mint kétszer annyit termelnek novolak sajtolóporból, tehát a sajtolt tárgyak előállítási költségei felére csökkennek.

A novolak sajtolóporok megjelenése a világpiacra a fenoplasztok jelentőségét nagy mértékben növelte, mert ebből az anyagból igazi, olcsó tömegcikk készítése vált lehetségessé. A fenoplaszt ipar mai súlypontját kétségtelenül a novolak alapú sajtolóporok alkotják; ezért elsősorban a barnaszénkátrány-krezolból előállítható novolak sajtolóporok készítésével és felhasználhatóságával kellett foglalkoznunk.

A fenoplasztok kondenzációjában lejátszódó reakciók nincsenek még tökéletesen felderítve. E műanyagok kémiájával nagy érdeklődéssel foglalkozott a tudományos kutatás, mert ez volt az első kémiai folyamat, melyben kis molekulájú alap-anyagokból olyan nagy molekulájú termékeket sikerült előállítani, amelyeket ezideig csak a természet tudott alkotni.

Fenol (krezol) és aldehid reakciója eltérő eredményekhez vezet, aszerint, hogyan választjuk meg a komponensek arányait és a folyamat egyéb körülményeit. A reakció tehát nem egyszerű, s többféleképpen vezethető, éppen ezért a reakció mechanizmusának magyarázata is igen sokfajta volt.

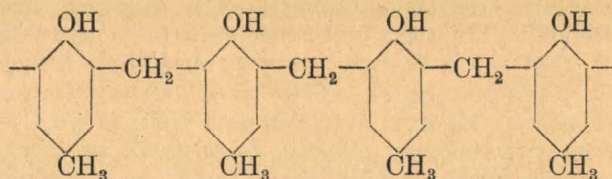
Általános érvényű az a szabály, hogy egy új szubsztituens egyszerű fenolok molekulájába orto, illetőleg para helyzetbe lép be. A fenolos hidroxil-csoport irányító hatása olyan erős, hogy krezolok-

ban is csak az OH-csoport irányító hatása érvényesül, s a metilgyök hatása csak a molekula reakcióképességének növekedésében jelentkezik. Az alkalikus fenol-formaldehid reakcióban a rezol műgyantakészítés első lépcsőjeképpen fenol-alkoholok képződnek.⁴

A belépett új szubsztituens, a metilol-csoport sem befolyásolja a hidroxil-csoport irányító hatását.⁵

A keletkezett fenol-alkoholok további szubsztituenseket vehetnek fel. A fenolból keletkezett orto- vagy para-oxi benzilalkohol még két további szubsztituens felvételére képes. A meta-krezol, mivel az orto és para helyek szabadon vannak, hasonlóképpen további két reakcióképes hidrogén atommal rendelkezik. Az orto- és para-krezol esetében a metilgyök elfoglalja a hidroxil-csoport révén aktívvá tett három szubsztitúciós lehetőség egyikét, tehát az orto- és para-krezol már csak további egy szubsztituenst képes felvenni.

Általánosságban tehát a fenol és a meta-krezol összesen 3, az orto- és para-krezol összesen 2 helyen képes kapcsolódni, s ezen viselkedésük döntő módon befolyásolja a belőlük előállított fenoplasztok sajátságait.⁶ Az orto- és para-krezol és egyes nagyobb fenol homológok, mint pl. az 1, 4, -2 xilenol, az 1, 2, -3 xilenol, az 1, 2, -4 xilenol, két kapcsolódási lehetőségük lévén, nemcsak mono-alkoholt, hanem dialkoholt is képezhetnek. A mono-alkoholok és dialkoholok egymással reagálnak és nagyobb molekulájú termékek keletkeznek. A kettős kapcsolódási lehetőségéből következő, hogy a keletkezett makromolekulák láncszerű alakúak. A para-krezol molekulák kapcsolódása formaldehiddel *Koebner* ezen elmélete szerint a következőképpen vázolható:



Orto-krezol esetében a keletkezett molekula hasonló módon ábrázolható. Három kapcsolódási lehetőségű fenolnál nemcsak mono- és dialkohol, hanem trialkohol keletkezésére is van lehetőség, egy molekula tehát háromfelé is tud kapcsolódni. A molekula-kapcsolódás nem marad szükségszerűen láncalakú, hanem elágazódások képződésére is meg van a lehetőség.

Elágazott makromolekulák keletkezhetnek azonban bifunkciós alapmolekulákból is. Kismennyiségű trifunkciós molekula jelenléte ugyanis elegendő ahhoz, hogy a bifunkciós molekulákból felépült láncszerű makromolekulákat hidakkal kösse össze.⁷ Az orto- és para-

⁴ *L. Lederer*: J. Prakt. Chem. N. F. **50**, 223 (1894). — *O. Manasse*: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**, 2409 (1894) és **35**, 3844 (1902). — *K. Auwers*: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 2524 (1907).

⁵ *W. Huntenburg*: Querschnitt durch die org. Chem. 140—141. (1935.)

⁶ *R. Houwink*: Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Natur und Kunstharzen. 1934.

⁷ *Houwink*: Chemie und Technologie der Kunststoffe. 38. (1939).

krezolból tehát kismennyiségű trifunkciós molekula jelenlétében háromdimenziós makromolekula építhető fel, s a technikai krezolok felhasználhatósága is ezen a tényen alapszik. A kémiai jelenségek, melyek az egyes kondenzációs fokokban lejátszódnak, nem választhatók el egymástól tökéletesen. A novolakok és rezolok nem egységes termékek, hanem polimerhomológ keverékek, melyeknek molekulasúlya 300 és 1300 között változik.⁸ Legnagyobb részben láncszerű molekulájú képződmények, erre utal jó oldhatóságuk, bár egy bizonyos mértékű elágazódás már valószínűleg kialakult. *Koebner* szerint molekula szerkezetükre jellemző, hogy a láncszerű alakzatban CH_2 -csoportok és benzolgyűrűk váltakoznak egymással.

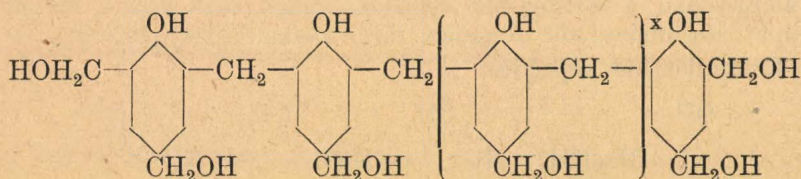
Fenolnovolak esetében 1 mol fenolra elméletileg hasonlóképpen 1 mol formaldehid esik, azonban e gyanta trifunkciós fenolból épül-vén fel, még fel tud venni további formaldehidet. A trifunkciós fenol összes kapcsolódási lehetőségeinek kielégítésére 1 mol fenolhoz 1,5 mol formaldehid szükséges. A fenolnovolak még rendelkezik kondenzációra képes hidrogén atomokkal, amelyek a későbbi feldolgozás folyamán hexametilén-tetraminnal, vagy paraformaldehiddel vegyülni képesek.

A katalizátor mennyisége, sajátos módon, másképpen jellemzi a rezol s másképpen a novolak készítését. A novolakoknál a hidrogénion koncentráció a gyantásodás sebességét döntő módon irányítja, a rezoloknál azonban egy bizonyos küszöbérték elérése után csak a primer termékek, a fenolalkoholok létrejöttét gyorsítja, a további molekulánövekedésre azonban nincs lényeges hatással.⁹

A bifunkciós p-krezol és o-krezol csak lassan, tökéletlenül keményedő rezolt ad.

Trifunkciós fenolból tökéletesen keményíthető rezolt lehet készíteni, s kielégítő keményedési tulajdonságú rezolok érhetők el bifunkciós és trifunkciós krezolok elegyeiből is.

A fenol-rezol ezen felfogás szerint az alábbi szerkezetű:



Ezen ábrázolást azzal a megfigyeléssel támasztották alá, hogy a fenol-rezol 100 C° fölé melegítve fenol jelenlétében novolakká alakul át, tehát a két gyantatípus csak a rezol molekulában jelenlévő metilol csoportokban különböznék.¹⁰

Ha rezolt elegendő hosszú ideig olvadt állapotban tartanak, akkor víz hasad le, az olvadt gyanta egyre viszkózusabb, majd kocsonyaszerű lesz, s folyékonyága megszűnik. Ezt a terméket, a

⁸ *F. S. Granger*: Ind. and Engn. Chem. **29**, 865. (1937).

⁹ *Röhrs, Staudinger, Vieweg*: Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe. 76. (1939.)

¹⁰ *F. Raschig*: D. R. P. 663 952, 673 828.

rezitolt, oldószerek nem oldják, s már csak hő és nyomás együttes alkalmazásával lehet megömlesztteni.

A rezitolt sem lehet egységes molekulasúlyú, határozottan definiálható terméknek tekinteni. A rezitol molekulában elágazódások vannak jelen, amelyek az oldódás csökkenését stb. érthetővé teszik. Kétségtelen, hogy a rezitol elágazódásai miatt magasabb kondenzációs fokot ért el, mint a rezol, de ez a fok a csökkent oldhatósági körülmények miatt nem állapítható meg. A molekula elágazódások száma és helye, valamint a változatlanul maradt metilol-csoportok mennyisége sem ismeretes.

A novolakok nem tartalmazván metilol-csoportokat, a rezitol-fázisba csak keményítő szer, hexametilén-tetramin stb., szóval metilén-csoportokat leadó anyagok segítségével hozhatók. A rezolok átalakulása esetében víz válik ki, a novolak esetében a keményítő szer minemisége szerint ammónia vagy víz, a rezitolképződés tehát polikondenzációs folyamat. A keményedési folyamat csak az összes reakcióképes csoportok lekötésével ér véget. A teljesen kikeményedett gyanta, a rezit molekuláit gömbszerű alakban képezik el. Oldhatatlanságuk miatt szerkezetük, molekulanagyságuk nem határozható meg.

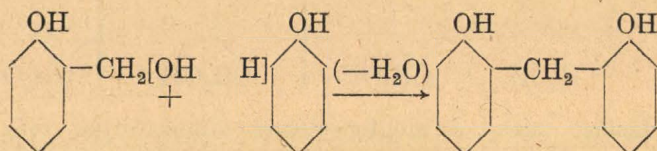
A fenoplasztok értékes tulajdonságai a rezit molekulákban lelik magyarázatukat. A technikai krezolok trifunkciós meta-krezolt s bifunkciós para- és orto-krezolt tartalmaznak. A krezolokban a m-krezol a trifunkciós alkotó, a technikai krezolok értéke tehát első sorban azok m-krezol tartalmától függ.

Para-krezolból és orto-krezolból az ismertetett elmélet szerint rezitol és rezit nem volna készíthető. Azonban a para-krezol gyanták, ha nehezen és tökéletlenül is, mégis átvihetők rezitol és rezit állapotba.

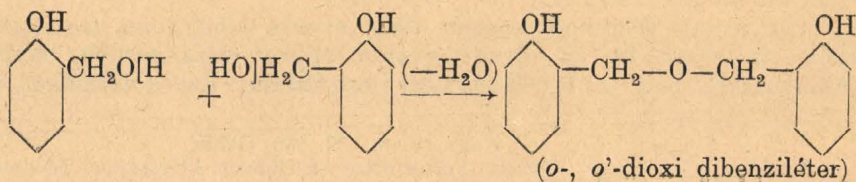
Egy új elmélet megmagyarázza a bifunkciós krezol-gyanták keményedési jelenségeit, s a rezoltípusú műgyanták keményedésekor lejátszódó folyamatokat újabb megvilágítás alá helyezi.

Hultsch¹¹ szerint ugyanis a rezol-rezit-rezit képződéskor nem egy alapreakció, a metilén-híd képződés megy csak végbe, hanem a folyamat körülményeitől függően több reakciótípus játszódhatik le.

I. Metilén-híd képződés:

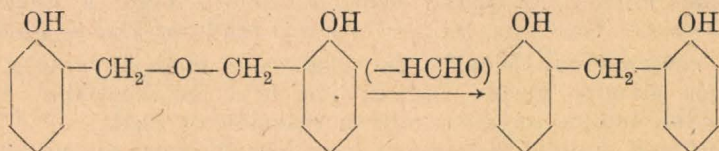


II. Metilénéter-híd képződés:

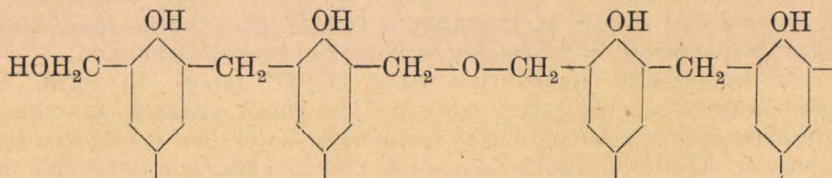


¹¹ Hultsch: *Kunststoffe* 32, 68. (1942.)

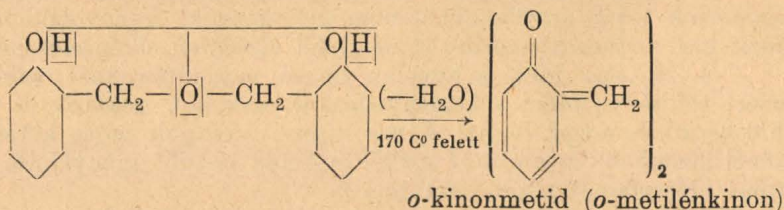
II. a) Metilén-híd képződés metilénéter-hídból:



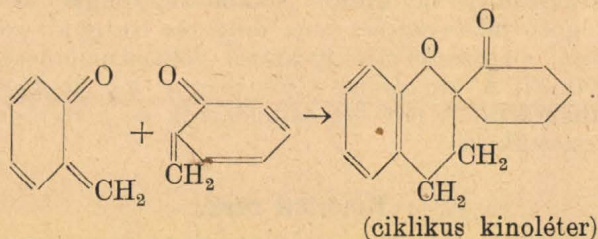
Ezek a reakciók jellemzik a rezol állapotot, amely tehát nem tiszta metilén kapcsolatokból áll, hanem következőkép ábrázolható:



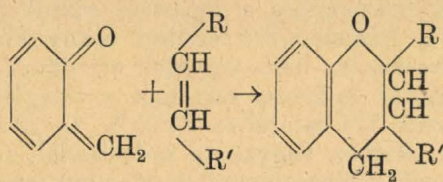
Az o-, o-dioxi dibenziléterből a sajtolás, illetőleg keményítés hőfokán Euler szerint¹² dimár vagy trimár kinonmetidek keletkeznek:



A kinonmetid egyedül nem állandó vegyület s azonnal egy másik kinonmetid molekulával kapcsolódik össze:



A kinonmetidek hasonlóképpen vegyülni képesek alifás vegyületek kettős kötéseivel s hidroaromás gyűrűkkel is s a diénszintézis útján chromangyűrűk keletkeznek:



¹² Kunststoffe 32, 55. (1942.)

A kinonmetidek e reakciója a diénszintézisről alkotott eddigi ismereteket kibővítette, mert ezáltal bebizonyosodott, hogy a diénreakció nemcsak $C=C-C=C$, hanem $C=C-C=O$ rendszerekkel is lehetséges.

A kinonmetidek jelenléte és viselkedése megmagyarázza, hogy bifunkciós alkotók között hogyan jön létre láncképződés, s hogy keményedési tulajdonságaikat milyen reakciók okozzák.

Hultsch szerint ugyanis a rezolképződéskor az egyes fenolmagokat metilén-, illetőleg metilénéter kötések kapcsolják össze láncszerű makromolekulákká. Ilyen láncok végein kialakulhat egy-egy ortohelyzetű metilol-csoport, amely a hőmérséklet emelkedésével o-kinonmetiddé alakul. A kinonmetid reagál egy másik lánc kinonmetid csoportjával, s ily módon a láncok összekapcsolódnak.

A kinonmetid keményedés csak $170^{\circ}C$ felett jön létre. Trifunkciós fenol-rezolak rezitté alakulásához nincs szükség kinonmetid kötésekre, ezek tisztán metilén és metilénéter kötésekben keresztül rezitté alakulnak. Tisztán bifunkciós rezolak rezitté alakítására egyetlen mód a kinonmetid összekapcsolódás, ezért ilyen anyagokat $170^{\circ}C$ felett kell keményíteni.

Novolakok nem tartalmaznak metilol-csoportokat, kinonmetid-csoportok tehát novolakokból nem keletkeznek. A novolakból készült rezit mai tudásunk szerint is megfelel Koebner elképzelésének.

A sajtolás ideje a novolak típusú sajtolóporoknál valószínűleg azért rövidebb, mert a keményedéskor csak egy reakció, a metilénhid képződés megy végbe. A rezoltípusú anyagok teljes kikeményítésénél azonban az említett mellékreakciók is időt igényelnek s a sajtolás időtartamát meghosszabbítják.

A gyakorlati életben a legnagyobb jelentőségűek a novolakok és a belőlük előállított sajtoló elegyek. A novolakokat fenolból, vagy a kereskedelmi krezolfeleségek egyikéből készítik.

A barnaszénkátrány-krezol alkalmazhatóságát kőszénkátrány-krezollal dolgozó műanyagipar nem dolgozta eddig ki, ezért munkánk céljából a hazai barnaszénkátrány-krezol felhasználhatóságának vizsgálatát tűztük ki. A vizsgálatot elsősorban a két legfontosabb gyakorlati alkalmazásra, a novolak sajtolóporok és a rezol-lakkok készítésére terjesztettük ki.

Kísérleti rész.

A kísérleteket a Salgótarjáni Kőszénbánya R.-T. dorogi szénleparló telepén a Csűrös—Zech-féle tisztítással nyert barnaszénkátrány-krezollal végeztük. A barnaszén-krezolt a kátrány desztillációja és a könnyű frakciók további leparlása és finomítása útján állították elő. Nem tartalmazta a krezolminta a leparlási vízzel távozó fenolokat. A vizsgált minták a homológokat eredeti arányukban tartalmazták, az orto-krezol eltávolítására nem végeztek elkülönítő desztillációt.

A kísérleti minták m-krezol tartalma, a vizsgálatok eredményeinek középértékét véve két mintában 31.25% és 19.12% volt.

A két krezolt részben vegytiszta m-krezollal, részben egymással keverve, öt különböző m-krezolttartalmú kísérleti anyagot állítottunk elő, amelyek egyenként 20, 30, 40, 50 és 75% m-krezolt tartalmaztak.

Novolak gyanta készítése.

A novolak gyanta és novolak alapú gyors sajtolóporok készítésének lehetőségét vizsgálva a kész sajtolóporokból szabványos próbadarabokat készítettünk s ezeknek mechanikai, kémiai és egyéb tulajdonságaiból következtettünk a gyakorlati alkalmazhatóságukra.

A novolak gyanták készítésénél el kellett dönteni, hogy milyen adatok ellenőrzése alapján készítsük az egyes kísérleti mintákat. A gyanta készítésekor ugyanis arra kellett törekedni, hogy az egyes minták jellemzőinek, a különböző m-krezoltartalomnak a hatása megállapítható legyen. A krezol és formaldehid elegyéhez hozzátéve a szükséges mennyiségű katalizátort, az elegyet felforraltuk. A forrás megindulása után bizonyos idő múlva — a katalizátor mennyiségétől függően — a gyanta kiválása megindult s egy-két perc alatt sűrű szirupszerű gyantaréteg rakódott le az elegy aljára. Minden gyantakészítést úgy szabályoztunk, azaz a katalizátor mennyiségét úgy adagoltuk, hogy a gyanta kiválása a forrás kezdete után 20 perccel induljon meg s ezután még további 10 percig forraltuk az elegyet.

A levált gyantaelegyet azonnal desztilláltuk csökkentett nyomáson. A gyanta desztillációját akkor fejeztük be, amikor a gyantában lévő víz már eltávozott s a gyanta 75 C° lágyuláspontú lett.

A gyanta olvadáspontjának megválasztásában a következő indokok vezettek: Az olvadáspont 60—65 C°-nál alacsonyabb nem lehet, mert az ilyen gyanta még kissé lágy, képlékeny, nehezen őrlhető s a felmelegedő őrlőtestek között megolvad. Az őrlés miatt tehát magasabb olvadáspontú gyanta kívánatos. Az olvadáspont emelkedésével a gyanta viszkozitása is nő. A gyanta desztilláció kezdetén az elegy hőmérséklete 85—90 C°, 700—720 mm vákuum alkalmazása mellett. A víz eltávozása után, a desztilláció hőmérséklete s ezzel kapcsolatban a gyanta lágyuláspontja lassan emelkedik. A gyantában lévő el nem gyantásodott szabad fenol, illetve krezol eltávolása után a hő további kondenzálódást hoz létre. A trifunkciós novolak-, illetőleg rezol-alkotók hidakat képeznek, ezáltal a gyanta olvadáspontja erősen emelkedik s viszkozitása hirtelen nagymértékben megnövekszik.

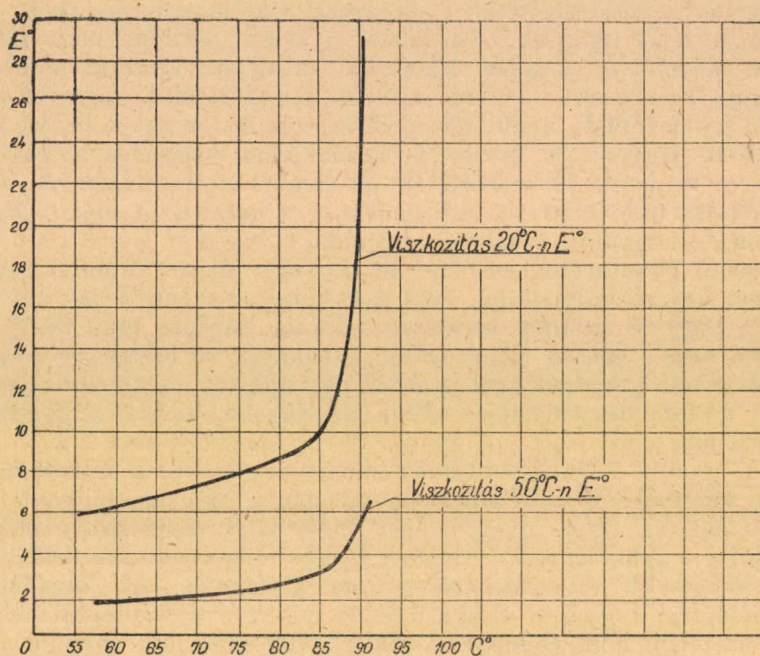
A viszkozitás és a lágyuláspont adatait grafikusán ábrázolva (1. ábra) azonnal látható, hogy az erősebb hídkepződés, azaz a viszkozitás aránytalan emelkedése csak 85 C° feletti lágyuláspontú gyantákban indult meg, tehát a 75 C° lágyuláspontot helyesen választottuk meg.

A novolakokat minden esetben a következő összetétel szerint készítettük:

krezol	1000 g
30 %-os formaldehyd	780 g
tömény HCl (n. HCl formájában adagolva).	0.5—2.75 g

A gyantakészítésnél szigorúan ügyeltünk arra, hogy az egyöntetű kivitel biztosítva legyen. A katalizátor mennyiségének szabályozásával elértük, hogy a gyanták kiválása a forrás megindulása után 20 perc múlva következzen be. A szükséges katalizátor mennyiséget próba gyantakészítések útján határoztuk meg. A katalizátor mennyi-

ségének meghatározása után a gyantafőzést és a desztillációt a már ismertetett módon hajtottuk végre. A kész gyantát vasbádoggal tálcákba öntöttük ki s kihűlni hagytuk. A megszilárdult anyagot porcellánmoszarakban lisztfinomságúra aprítottuk.



1. ábra.

Sajtolópor előállítása.

A novolak gyantákból sajtolóport is készítettünk. A finomra őrölt gyantaport faliszttal, hexametilén-tetraminnal stb. kevertük össze. A keverékek összeállítása a teljes kísérletsorozatban minden esetben a következő volt:

- 60 g kísérleti gyantaminta,
- 60 „ fenyőfalisztt,
- 9 „ hexametilén-tetramin, techn.,
- 1.3 „ sztearin,
- 1.3 „ MgO.

A gyantaport faliszttal és a többi, púderfinomra megőrölt alapanyaggal kis Z-karú Werner—Pfleiderer-típusú keverő-dagasztógépen 1 órán át homogénne kevertük, majd összehengereltük. A hengerléseknél úgy jártunk el, hogy az elkevert sajtolóporok sajtolástechnikai szempontból egyformák legyenek, ami valószínűleg körülbelül azonos kondenzációs foknak is felel meg.

A sajtolótechnika követelményeinek betartására a sajtolóporok gyártásánál ellenőrző vizsgálatokat végeznek. Ez leggyakrabban a folyóképesség és a keményedési sebesség megállapításából áll.¹³

¹³ Howwink: Chem. und Techn. der Kunststoffe. 242. (1938.)

A folyókéesség a sajtolóporok belső sűrűlódásából adódik. Az egyes komponensek, melyek a folyókéességet végeredményben meghatározzák, részben a sajtolópor anyagi összetételétől, részben külső adottságokból, mint például a forma alakjából, a forma fala mentén fellépő sűrűlódásból stb. adódnak.

A folyókéesség mérésére abszolút érvényű módszerek nincsenek. Meghatározása tárgyak sajtolásából áll, melyeknek alakját úgy kell megválasztani, hogy azon számszerű mérések legyenek keresztülvihe-tők. *Krahl*¹⁴ tűskeformájú folyókéesség-meghatározót ajánl. A meghatározást mindig azonos mennyiségű anyaggal, azonos körülmények között végzi. Nagy folyókéességű anyag hosszú tűskét eredményez, míg kis folyókéességű anyagból csak rövid tűske sajtolódik. *Forrer*¹⁵ spirálformát sajtol és a folyókéességet *Krahl*hoz hasonlóan a tárgy hossza alapján ítéli meg. Más forma esetében a sajtoló tárgy vastagsága lehet a folyókéesség mértékegysége. Lemezforma sajtolása esetében a lemez nagysága és vastagsága a folyókéességtől függ. Nagy folyókéességű anyagból nagy és vékony lemez, kis folyókéességű anyagból kicsi, de vastag lemez készül, tehát a lemez vastagsága és a lemez nagysága felhasználható a folyókéesség számszerű meghatározására. Kísérleteinkben a folyókéességet lemezformán határoztuk meg.

A keményedés gyorsaságát elsősorban az anyag kémiai szerkezete dönti el. Az idő, amely szükséges ahhoz, hogy a sajtoló tárgy gyantakomponense nagymolekulájú rezitté alakuljon, a sajtolóporban lévő gyanta kondenzációs fokától, bifunkciós vagy trifunkciós jellegetől függ. Természetesen az anyag hővezető képessége, a külső körülmények, a sajtó nyomása, hőmérséklete stb. is szerepet játszik. A külső körülmények az említettek miatt a vizsgálati sorozat végrehajtásánál szigorúan állandónak veendő, úgy hogy a vizsgálati eredmények tisztán a sajtolópor tulajdonságainak a függvényei.

A keményedés sebessége *Krahl* szerint¹⁶ meghatározható, ha közvetlenül a sajtolás után a még meleg tárgyat súllyal megterheljük s a tárgy deformációját mérjük. A keményedés sebességét *Krahl* elgondolásából kiindulva határoztuk meg.

A két ismertetett ellenőrző módszer közül a folyókéesség meghatározása alkalmasabb volt a hengerlés beállítására, s ezért a keményedési sebesség meghatározását a kész sajtolóporok vizsgálatánál iktattuk be.

Az egyforma folyókéességig hengerelt termékeket, az ú. n. lepényeket, porcellán mozsárban kis darabokra aprítottuk és 5 literes laboratóriumi golyós malomban tovább őröltük, mindaddig, míg az anyag egész mennyisége az iparban szokásos 0—2 mm-ig terjedő szemcsenagyságúvá lett.

Összesen nyolc különböző típusú sajtolóport készítettünk. Az egyes minták novolak gyantái különböző m-krezol tartalmú krezolból készültek, egyrészük pedig fenol novolakot is tartalmazott. Az egyes kísérleti minták nyersanyagai a következők voltak:

¹⁴ *M. Krahl*: E. T. Z. **52**, 439. (1931.)

¹⁵ Brit. Plastics moulded Produkt Trader **4**, 52. (1932.)

¹⁶ *Krahl*: Plastische Massen. **4**. **160**. (1934.) 37. old.

I. minta	20 %	m-krezol tartalmú krezol novolak
II.	"	30 %	" " " "
III.	"	40 %	" " " "
IV.	"	50 %	" " " "
V.	"	75 %	" " " "
VI.	"	80 %	30 % m-krezol tartalmú krezol novolak + 20 fenol novolak
VII.	"	50 %	30 % m-krezol tartalmú krezol novolak + 50 fenol novolak
VIII.	"		fenol gyanta

A vizsgálatokat a keményedési sebesség meghatározásával kezdtük meg. Kísérleteink azt mutatták, hogy kielégítő keményedésű sajtolópor még 50 % m-krezol tartalmú krezolból sem készíthető. Elégséges értékeket csak az V. minta mutat, 75 % m-krezol tartalmú krezol azonban az általános gyakorlatban nem jöhet számításba. A gyakorlati 30–40 % m-krezolt tartalmazó barnaszénkátrány-krezol tehát nem keményedik meg a kívánt sajtolási idő alatt elégségesen.

Fenol hozzákeverése, már 20 %-nyi mennyiségben is, nagyon megjavítja a keményedési tulajdonságokat. A VI. minta már megfelelő módon, s az 50 % fenolt tartalmazó VII. minta pedig kimonddottan jól keményedik. A tisztán trifunkciós alapú VIII. minta természetesen felülmúlja a többi értékeit. Az eredményekből a bifunkciós komponens keményedést csökkentő hatása félreérthetetlenül megállapítható.

A sajtolóporok mechanikai és kémiai vizsgálata.

A fenoplaszt sajtolóporok s általában a műanyagok mechanikai és kémiai vizsgálatát ma már szabványok szerint végzik.¹⁷ A vizsgálatokra kidolgozott módszerek nem tekinthetők abszolút eljárásoknak. A leginkább reprodukálható értékek a mechanikai és az elektromos vizsgálatokkal érhetők el, de ezek is — a kémiai vizsgálatokkal még erősebb mértékben — erősen függnek a kísérleti körülményektől. Helyes értékelésre csak szigorúan egyöntetű meghatározási módszerekkel s azonos kísérleti feltételek között juthatunk.

Vizsgálatainkban az egyöntetűséget igyekeztünk betartani. A kísérleti körülményekben előálló elkerülhetetlen hibákat azáltal küszöböltük ki, hogy összehasonlító vizsgálatokat végeztünk, ezért a krezolalapú fenoplasztok vizsgálatával egyidejűleg tiszta fenol-sajtolóport is vizsgálat alá vettünk s a kísérleti adatok elbírálását a fenol és krezolalapú termékek tulajdonságainak összehasonlítása adta meg.

A vizsgálatok alapfeltétele tehát a sajtolóporok egyöntetű előállítása volt, melyekből a vizsgálatok céljaira szabványos próbapálcákat készítettünk.

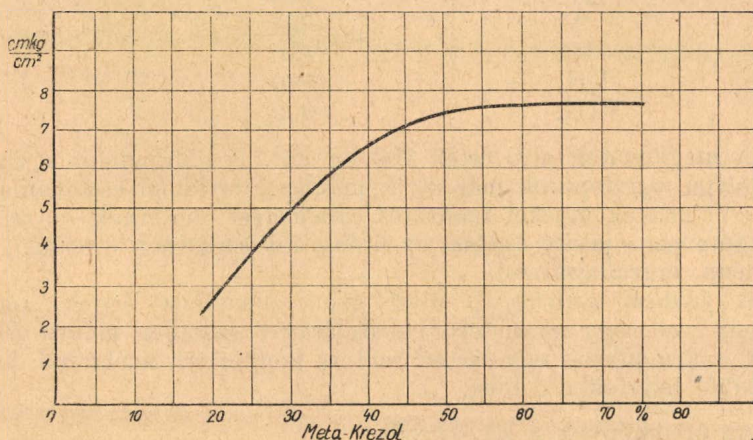
A vizsgálatok közül azokat végeztük el, melyek az általános felhasználásra a legjobb megítélést nyújtják. A mechanikai vizsgálatok közül az ütőhajlító szilárdságot, a hajlító szilárdságot, a hasító szívósságot, a felületi keménységet s a műanyag igénybevehetőségét

¹⁷ D. I. N. 7701, V. D. E. 0302; Vorschriftenbuch V. D. E. 1939. British Standard Specification No 488. 1933. No 771. 1938 stb.

hő hatására, a hőellenállóképességét határoztuk meg. A mechanikai vizsgálatokat a vízfelvétel meghatározásával egészítettük ki.

Az első öt minta ütőhajlító szilárdsági értékeit grafikusan ábrázolva megállapítható, hogy a m-krezol tartalom emelkedésével az ütőhajlító szilárdság is növekedik. (2. ábra.)

A német szabványokban¹⁸ az ütőhajlító szilárdság legkisebb megengedhető értékét 6 cmkg/cm²-ben állapították meg. A barnaszénkátrány-krezolból készült fenoplasztok ez értéket a grafikon szerint kb. 36 % m-krezol tartalom esetében érik el, tehát a gyakorlati, kb. 40 % m-krezoltartalmú barnaszénkátrány-krezol sajtolóporok ütőhajlító-szilárdsága megfelelő.



2. ábra.

Az ütőhajlító-szilárdság értékei a gyakorlatban sokszor ellentmondanak a műanyagok valóságos viselkedésének. A szabványos próbapálcá sikfelületű, egyenletes keresztmetszetű vastag tárgy, míg a gyakorlati sajtoló tárgyak vastagsága, alakja, keresztmetszete a legkülönbözőbb lehet. Keresztmetszet változások mentén az ütőhajlító-szilárdság értékei nem irányadók, ilyenkor az anyag viselkedésére a *Nitsche és Zebrowski*¹⁹ által bevezetett *hasító szívósság* (Kerbzähigkeite) meghatározása nyújt felvilágosítást.

A hasító szívósság értékei a következők voltak:

I.	1.3	cmkg/cm ²
II.	1.3	"
III.	1.7	"
IV.	1.8	"
V.	1.8	"
VI.	1.7	"
VII.	1.8	"
VIII.	1.8	"

¹⁸ V. D. E. 0302., ill. D. I. N. 7701.

¹⁹ Plastische Massen. 8, 33, 65. (1938.)

A megengedett alsó határ 1.5 cmkg/cm^2 . Az eredmények azt mutatják, hogy a 20% és 30% m-krezol tartalmú nyersanyagból készült termékek nem megfelelőek. A többi minta értékei elégségesek s meglehetősen összevágának, úgy hogy az értékek függését a m-krezol, ill. fenol tartalomtól a III—VIII. mintákon megállapítani nem sikerült.

A hajlító szilárdsági vizsgálat eredményei a következők voltak:

I.	575 kg/cm^2
II.	700 "
III.	758 "
IV.	790 "
V.	834 "
VI.	830 "
VII.	860 "
VIII.	900 "

A megkövetelt alsó érték 700 kg/cm^2 . E minimumot a vizsgált krezolalapú sajtolóporok már 30% m-krezol tartalom esetében elérik. A II—V. minták értékei fokozatos emelkedést mutatnak, a trifunkciós komponens javító hatása, az ütőhajlító szilárdság eredményeihez hasonlóan, megállapítható.

A *felületi keménység* alatt azon ellenállást értjük, amelyet valamely test egy más test behatolásával szemben mutat. *Brinell* szerint a keménység egy ismert súllyal megterhelt acélgolyó benyomódásából határozható meg.

Az eredmények a következők:

I.	10.6 kg/mm^2
II.	13.3 "
III.	15.2 "
IV.	16.4 "
V.	16.5 "
VI.	18.2 "
VII.	26.4 "
VIII.	42.0 "

A szabványos alsó határ 13 kg/mm^2 , tehát a barnaszénkátrány-krezolból készült sajtolóporok keménysége az első, 20% m-krezol-tartalmú mintáétól eltekintve elégségesnek mondható.

A fenoplasztok gyakori alkalmazása az erős áramtechnikában, ahol magasabb hőmérsékletnek lehetnek kitéve, szükségessé tette, hogy e műanyagok hőellenálló képességét szabványos módon lehessen meghatározni. A hőellenálló képesség mértéke az ú. n. *Martens-fok*.

A meghatározás eredményei a következők voltak:

I.	$126.0 ^\circ\text{M}$
II.	133.0 "
III.	137.5 "
IV.	140.5 "

V.	141·5 °M
VI.	137·0 "
VII.	141·0 "
VIII.	144·0 "

A hőellenálló képesség legalacsonyabb megengedhető mértéke 125° M. Az összes vizsgált minták e feltételnek megfeleltek.

A vízfelvétel meghatározásával megítélhető, miképpen viselkedik egy műanyag víz alatt vagy nedves levegőn. E vizsgálat az összes meghatározás közül a legjobban függ a kísérleti körülményektől, a tárgy alakjától, méreteitől stb. A vizsgálatokat igen sokféleképpen végzik, a vízfelvétele egyes esetekben csak pár óráig mérik, más esetekben pedig a sajtoló tárgyat több évig is kiteszik víz hatásának.

A vízfelvétel meghatározását normálpálcákon végeztük, melyeket négy napig víz alá helyeztünk. Négy nap elteltével a pálcákat a vízből kivettük s szárazra törölve megmértük. A vízfelvétele súly %-ban tüntettük fel:

I.	0·45 %
II.	0·40 "
III.	0·32 "
IV.	0·33 "
V.	0·32 "
VI.	0·34 "
VII.	0·31 "
VIII.	0·28 "

A vízfelvétel megengedhető mértéke a jelen körülmények között kb. 0·3 %.²⁰ E követelményeknek az I. és II. minta kivételével a vizsgált sajtolótárgyak eleget tesznek. Ha az összefüggés a vízfelvétel és a trifunkciós komponensek között az elkerülhetetlen kísérleti hibák miatt nem is látszik teljesen tisztán, annyi mindenesetre megállapítható, hogy a trifunkciós komponensek a vízfelvétele csökkentik.

A vizsgálati módszerekkel a novolak sajtolóporok legfontosabb tulajdonságait vizsgáltuk meg. A krezolokat azonban nemcsak novolak-sajtolóporrá dolgozzák fel, hanem rezol típusú lakkok is készülnek belőlük. A megítélés teljessé tételére szükséges volt tehát, hogy a hazai barnaszénkátrány-krezol alkalikus kondenzációját és az így előállítható termékek felhasználhatóságát is megvizsgáljuk.

Egyszerű krezol-rezolak készítése.

Az alkalikusan kondenzált fenoplasztokat legfőképpen gyanta vagy alkoholos gyantalakk formájában dolgozzák fel. Az alkoholos gyantaoldattal impregnálnak, az oldószert elűzik s a kivált gyantaréteget 120—170 °C közötti hőmérsékleten keményítik. E lakkrétegek kiváló elektromos szigetelők, jól ellenállnak víz behatásának, s mivel a gyanta rezit állapotban van, magasabb hőmérséklet hatásának is alávetethetők.

Vizsgálataink szerint egyszerű krezol-rezolak már 20 % m-krezol tartalmú barnaszénkátrány-krezolból is jó eredménnyel készíthetők.

²⁰ H. Römmeler A. G.: „Römmelerbuch.“ (1938.)

A nagyobb m-krezol tartalom, kb. 35–40 %-on felül nem előnyös, mert az oldhatóság már aránylag alacsony lágyulásponttal tökéletlenné válik. A teljes oldhatóság a bifunkciós krezol-gyanták alap tulajdonsága, ezért érthető, hogy a meta-krezol tartalom nem jelentheti egyedül az elbírálás alapját.

* * *

A dolgozat a Klotild Első Magyar Vegyipar és Acetic Vegyi-művek Egyesített r. t. anyagi támogatásával készült, amiért ezen a helyen mondunk hálás köszönetet.

Darstellung von Phenoplasten aus Braunkohlenteer-Kresolen.

(Textilchemisches Institut der Technischen Hochschule und Versuchslaboratorium der Klotild-Acetic-Werke Budapest, Ungarn.)

In den angeführten Versuchen wurde hauptsächlich die Frage behandelt, ob aus in Ungarn erzeugten und nach der Methode von Csűrös und Zech gereinigten Braunkohlenteer-Kresolen Phenoplaste hergestellt werden können. Braunkohlenteer-Kresol wird von der ungarischen Firma Salgótarjánier Steinkohlen-Bergbau A.-G. in Dorog in grösserem Massstabe gewonnen. Das Kresol, welches wasserklar und geruchlos in den Handel kommt, enthält heute schon durchschnittlich 40–50 % Metakresol. Es können aus dem Kresol Pressmassen hergestellt werden, deren mechanische und chemische Eigenschaften den D. I. N. 7701 und V. D. E. 0302 Vorschriften entsprechen. Es wurden mehrere Versuche mit Kresolen verschiedenen Metakresolgehaltes ausgeführt. Der Metagehalt der einzelnen Versuchskresole wurde von 20–75 % geändert, um festzustellen, bei welchem Mindestgehalt an Metakresol befriedigende mechanische, chemische und presstechnische Eigenschaften erzielt werden.

Pressmassen mit einem 35 % Meta-Kresol enthaltenden Kresol hergestellt, entsprachen bereits hinsichtlich den mechanischen und chemischen Eigenschaften obigen Vorschriften, während deren presstechnische Eigenschaften die vorschrittlichen Bedingungen nicht ganz erfüllten. Es konnte eine genügende Presshärte nur durch Anwendung einer etwas längeren Presszeit erzielt werden. Gleichzeitig wurden auch Versuche mit reinen Phenolpressmassen ausgeführt. Zur Beurteilung der Versuchsergebnisse wurden nicht die absoluten Werte herangezogen, sondern, um die Versuchsfehler auszuschalten, welche besonders bei den chemischen und presstechnischen Untersuchungen aufzutreten pflegen, die relativen Werte, welche sich aus dem Vergleich mit den Versuchswerten der reinen Phenolpressmassen ergeben. Die Versuche ergaben, dass die mangelnde Presshärte bei den Kresolpressmassen durch Erhöhung des Metagehaltes, wie auch durch Phenolzusatz verbessert werden kann. Befriedigende presstechnische Werte konnten durch Anwendung eines Kresols mit 60 % Metagehalt, ferner eines Kresols mit nur 30 % Metagehalt durch Zusatz von 20 % Phenol erzielt werden.

Das ungarische Braunkohlenteerkresol ist im Allgemeinen für Phenoplastpressmassen verwendbar, und die hergestellten Presspulver vom Typ S entsprechen den Vorschriften bis auf die Presshärte — wie das auch bei Kresolen anderer Herkunft der Fall ist. Dieser Umstand verursacht etwas höhere Presskosten. Wird jedoch vorzügliche Presshärte gewünscht, so muss man einen der erwähnten Wege einschlagen, bezw. im Allgemeinen gesagt, eine trifunktionelle Komponente dem Kresol zumischen.

Es konnten mit Ammoniak-Katalysator befriedigende Resole hergestellt werden und können diese die mit Steinkohlenteer-kresolen hergestellten in der Hartpapier-, Bremseinlag-, Schnitzmassen- usw. Fabrikation vollwertig ersetzen.

Zoltán Csűrös u. István Petri.

Módosított eljárás a víz szabad szénsavtartalmának pontos meghatározására.

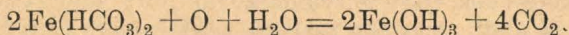
Papp Szilárd-tól.

Közlemény a M. Kir. Országos Közegészségügyi Intézet Vízügyi Osztályából.
Főigazgató: Dr. Tomcsik József egyetemi ny. r. tanár.

Érk. 1942. XII. 14.

A vízben oldott szabad szénsavnak nátriumhidroxid, vagy nátriumkarbonát oldattal fenolftalein indikátor jelenlétében történő meghatározása alkalmával elkövetett hibákra, valamint azoknak korrekciós értékekkel való kiküszöbölésére előző dolgozatomban¹ rámutattam. Nagyszámú szabad szénsav meghatározásaim során egyes alkalmakkal azonban olyan zavarok léptek fel, melyek számítással nem küszöbölhetők ki és ezért a meghatározás pontosságát teljesen kétségesse tették. Ezek a zavarok a titrálás folyamán a víz színének megbarnulásában, vagy pedig tejszerű megzavarosodásában, esetleg mindkét formában nyilvánultak meg és ezáltal a fenolftalein halvány rózsaszínné felismerését nagyon megnehezítették.

Ilyen zavarok okozója volt legtöbb esetben a vízben oldott nagyobb mennyiségű ferrohidrogénkarbonát különösen akkor, ha a víz oldott oxigént is tartalmazott. Ismeretes, hogy a ferro-ionok oxidációja lúgosabb közegben gyorsabban következik be és ezért a lúg-, vagy szódaoldattal történő titrálás folyamán az eredetileg jelenlevő ferrohidrogénkarbonát kolloid ferrihidroxiddá alakul át és a vizet barnára színezi a következő reakcióegyenlet szerint:



Az előállott barna színeződés nemcsak a fenolftalein indikátor halvány rózsaszínné felismerését nehezíti meg, hanem még az átalakulás közben felszabadult széndioxid a lúg-, vagy szódaoldat fogyasztást is növeli. Ezért a bekövetkező átalakulás a szabad szénsav meghatározását nemcsak hogy zavarja, hanem még a vízben levő szabad szénsav mennyiségét is növeli. Mégpedig minden milligramm kolloidosan kiváltott vas kereken 1.6 mg-mal emeli a víz szabad szénsavtartalmát.

A vas zavaró hatásának kiküszöbölésére *Winkler*,² majd később *Klut*³ Seignette-sóoldat használatát ajánlotta, mely a vas-sókat komplex vegyület formájában megköti és ezáltal kiválásukat megakadályozza. *Mayer*⁴ szerint a Seignette-sóoldat a szabad szénsav meghatározását kedvezőtlenül befolyásolja és ezért használatát helytelennek tartja.

Hasonló zavarok következnek be a keményebb vizekben történő szabad szénsavmeghatározás esetében is, amikor a lúg-, vagy szódaoldat adagolására a tartozékos szabad szénsav megkötődik és a kalciumhidrogénkarbonátnak túltelített oldata keletkezik. Ez a túltelített

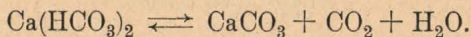
¹ *Papp Sz.*: Magyar Chemiai Folyóirat, 1942. 150. 1. és Zschr. f. anal. Chemie 1943. 125. kötet.

² *Winkler L.*: Zschr. für anal. Chemie, 1914, 53, 746.

³ *Klut*: Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 1919, 29, 344 és Chem. Zt. 1929, 53, 749.

⁴ *Mayer*: Zschr. für Unters. der Nahrungs- und Genussmittel, 1931, 62, 271.

kalciumhidrogénkarbonátoldat annál kevésbé állandó, minél keményebb a víz. A mész-szénsav egyensúly megbomlása következtében ugyanis a vízből kalciumkarbonát válik ki és az ú. n. félig kötött szénsav felszabadul. Ezt a folyamatot a következő reakcióegyenlet fejezi ki:



A kalciumkarbonát kiválása következtében a vizsgált víz hirtelen megzavarosodik, a felszabadult széndioxid pedig a víz eredeti szabad szénsavtartalmát növeli, mégpedig minden mg kalciumoxid 0.78 mg széndioxiddal. A megzavarosodás következtében a fenolftalein halvány rózsaszíne nehezebben ismerhető fel, különösen a kemény és hidegebb (5–10 C°) hőmérsékletű talajvizek vizsgálata esetében, amikor a szabad szénsav megkötésének reakciósebessége oly lassú, hogy a fenolftalein elszíntelenedése sokszor csak 10 perc múlva következik be. Ilyen esetekben a titrálás különösen hosszadalmas és a gyakori keverés, illetve rázogatózás miatt a meghatározás pontossága erősen csökken.

Mindezt a vasas és kemény vizekben fellépő zavarok megszüntetése, valamint a gyakori rázogatózások és keverések elkerülése és a meghatározás pontosabbá és gyorsabbá tétele végett a szabad szénsav meghatározását bizonyos módosítással végeztem el. A módosítás lényege abból áll, hogy a nátriumkarbonátoldatot ismert mennyiségben egyszerre és feleslegben adom a vizsgálandó vízhez és azután a feleslegben maradt nátriumkarbonátot visszatitrálom. Ezáltal elérem azt, hogy a nátriumkarbonátoldat ismételt adagolásával bekövetkező szénsavvesztések, különösen nagyobb szénsavtartalmú vizeknél, elkerülhetők. A feleslegben hozzáadott nátriumkarbonát pedig a széndioxid megkötésének lassú folyamatát annyira meggyorsítja, hogy 5 perc leforgása alatt az egész reakció végbemegy. Ennek megtörténte után a nátriumkarbonát feleslegét fenolftalein indikátor jelenlétében n/10 sósavval visszatitrálom. Hogy a vízhez feleslegben hozzáadott nátriumkarbonát hatására ferrihidroxid és kalciumkarbonát kiválás még kemény vizekben se következzen be, egyidejűleg a nátriumkarbonátoldatban oldva nagyobb mennyiségű Seignette-sót is adok a vizsgálandó vízhez. Hogy a Seignette-sóoldat zavaró hatását megszüntessem, azt előzően nátriumkarbonátoldattal pontosan fenolftaleinre állítom be.

A Seignette-sót tartalmazó n/10 nátriumkarbonátoldat készítése ezért a következőképpen történik: 500 g Seignette-sót 1 liter kétszer desztillált kiforralt szénsavmentes vízben feloldunk. Ezután az oldathoz 7.5 cm³ 2%-os semleges alkoholos fenolftaleinoldatot teszünk és addig csepegtetünk hozzá n/10 nátriumkarbonátoldatot, míg a halvány rózsaszíneződés megjelenik. Utána ennek a fenolftaleinre beállított Seignette-sóoldatnak pontosan 1 literében feloldunk 5.2997 g előzően szárítószekrényben 180 C°-on 4–5 órán át szárított kristály vízmentes nátriumkarbonátot (n/10 oldat). A kész oldatot n/10 sósavval ellenőrizzük és ha szükséges, beállítjuk, hogy 20 cm³ Seignette-sós és fenolftaleines n/10 szódaoldatra pontosan 10 cm³ n/10 sósav fogyjon.

Az ily módon elkészített 50%-os Seignette-sós n/10 szódaoldattal a szabad szénsav meghatározása módosításom szerint a következő-

képen történik: Egy kb. 250 cm³ ürtartalmú, pontosan kalibrált, vastágnyakú, beköszörült hosszú dugós üvegedényt a levegő kizárásával (üvegcsővel meghosszabbított gumicsővön az edény fenekéig vezetve a vizet és megvárva, míg az az edényben többször kicserélődik) megtöltjük a vizsgálandó vízzel és az edényt a hosszú dugóval elzárjuk, miáltal a térfogatot pontosan beállítottuk. Ezután a dugót kivéve, a vízhez hirtelen hozzáadunk pipettával mérve 10 cm³ Seignettesós n/10 nátriumkarbonátoldatot és az edényt óvatosan mozgatva, elkeverjük. Utána 1·8 cm³ 2%-os semleges alkoholos fenolftaleinoldatot adunk a vízhez és azt az edény mozgatásával újra óvatosan elkeverjük. Ha a piros színeződés nem következik be, vagy 5 perces állás közben eltűnik, akkor a víznek nagyobb mennyiségű szabad szénsavtartalma miatt, nátriumkarbonát nem maradt feleslegben és ezért még 5, vagy 10 cm³ Seignettesós n/10 nátriumkarbonátoldatot adunk a vízhez. (10 cm³ n/10 nátriumkarbonátoldat hozzáadása 250 cm³-es edény használata esetén 88 mg/l szabad szénsavtartalomig elegendő.) Ötperces állás után a szabad szénsavból hidrogénkarbonáttá át nem alakult nátriumkarbonátot n/10 sósavval a fenolftalein elszíntelenedéséig megtitráljuk. Az eredmény kiszámításához a titrálásnál fogyott n/10 sósav köbcentimétereinek számát 2-vel megszorozzuk és a szorzatot levonjuk 10-ből, illetve a vízhez adott n/10 nátriumkarbonátoldat köbcentimétereinek számából. A maradékot 2·2-del (1 cm³ n/10 Na₂CO₃ oldátnak 2·2 mg CO₂ felel meg) megszorozva kapjuk a vizsgált mennyiségben jelenlevő szabad szénsavat CO₂ mg-ban kifejezve, amit 1 literre számítunk át.

A kísérleti úton így módon meghatározott szabad szénsavtartalmat még korrigálni szükséges, hogy a fenolftalein indikátor használatával elkövetett hibákat kiküszöböljük. A korrigált értékek kiszámítása a víz elemzési adataiból az előző dolgozatomban foglaltak szerint igen egyszerűen történhetik meg és mindössze abból áll, hogy a kísérleti úton így módon talált szabad szénsav mennyiségéhez (mg/l) hozzáadjuk a víz változó keménységét és a talált szabad szénsav 0·1 részét. Alkálihidrogénkarbonátos vizek vizsgálata esetében még az alkáliához kötött szénsav 0·1 részével is szükséges növelni a kísérleti úton talált szabad szénsav mennyiségét. A módosításom szerint történő szabad szénsavmeghatározás esetében még a nátriumkarbonát feleslegének visszatitrálása folyamán keletkező nátriumhidrogénkarbonát okozta korrekciót is figyelembe kell venni, hasonlóképpen a kötött szénsav tartalmának 0·1 részével. Ennek kiszámítása a sósavas titrálás alkalmával elfogyott n/10 sósav köbcentimétereinek a számából történik, mert az egyenértékű a keletkezett nátriumhidrogénkarbonát mennyiségével, mivel fenolftalein indikátor jelenlétében történt a sósavas titrálás. Tehát az elfogyott n/10 sósav köbcentimétereinek számát megszorozzuk 2·2-vel, a térfogatot egy literre számítjuk át és az így nyert kötött szénsav 0·1 részét vesszük még korrekciós értéként számításba.

Módosított eljárásom használhatóságának megállapítása végett 26 különböző szabad szénsavtartalmú fűrott kút vizének helyszíni vizsgálati eredményét állítottam össze az 1. táblázatban növekvő szabad szénsavtartalmuk sorrendjében, közvetlen nátriumkarbonátos tit-

rálással és módosításom szerint elvégezve a szabad szénsav meghatározását. Az eredmények összehasonlíthatósága kedvéért a megvizsgált vizeket úgy választottam meg, hogy sem a vas, sem a keménység a nátriumkarbonátos titrálást ne zavarja. A táblázat 1. oszlopában a módosított eljárásommal nyert értékeket tüntettem fel két részletben. Az első részlet a szabad szénsav által megkötött nátriumkarbonát mennyiségének megfelelő szénsavat, míg a második részlet a feleslegben maradt és sósavval megtitrált nátriumkarbonátból a titrálás folyamán keletkezett nátriumhidrogénkarbonát okozta korrekciót tünteti fel. A két részlet összegezve adja a kísérleti úton meghatározott szabad szénsav mennyiségét mg/l-ben. A második oszlopban a közvetlen nátriumkarbonátos titrálással nyert eredményeket foglaltam össze. Az egyéb korrekciós tényezők mindkét eljárással nyert értékeket egyenlő mértékben növelik, ezért ezeket az összehasonlításnál nem tüntettem fel.

1. táblázat.

Sorszám	A kút helye		Szabad CO ₂ mg/l	
			Módosításom szerint meghatározva	Na ₂ CO ₃ -al titrálva
1.	Farád, Fő- és Bercsényi-u. sarok,	176 m mély	3·6 + 4·3 =	7·9
2.	Soltvadkert, Újtelep	121 " "	7·2 + 4·1 =	11·3
3.	Szentes, Lapistói iskola	85 " "	8·9 + 4·0 =	12·9
4.	Polgár, Kertész-utca	72 " "	12·6 + 3·9 =	16·5
5.	Kőszeg, Árpád-tér	63 " "	16·5 + 3·7 =	20·2
6.	Szentes, Vekerhádi iskola	80 " "	18·0 + 3·6 =	21·6
7.	Kál, Plébánia előtt	302 " "	19·8 + 3·5 =	23·3
8.	Rácalmás, Piac-tér	186 " "	18·9 + 3·5 =	22·4
9.	Vitka, Ref. templom mellett	38 " "	18·3 + 3·6 =	21·9
10.	Tiszabercel, Gávai-út	52 " "	21·0 + 3·4 =	24·4
11.	Kölesd, Hősök tere	55 " "	22·5 + 3·4 =	25·9
12.	Nagysurány, Piac-tér	412 " "	22·5 + 3·4 =	25·9
13.	Tornyospálca, R. kat. iskolánál	32 " "	24·8 + 3·2 =	28·0
14.	Csopod, Fő-utca 199. sz. előtt	76 " "	26·1 + 3·1 =	29·2
15.	Somlósózlós, Posta előtt	264 " "	27·0 + 3·1 =	30·1
16.	Szerencs, Malom-utca	35 " "	25·2 + 3·2 =	28·4
17.	Kopócsapáti, Iskola-tér	59 " "	27·9 + 3·1 =	31·0
18.	Tiszaomgyorós, Tűzoltószertárnál	30 " "	30·6 + 3·0 =	33·6
19.	Tokod, Üveggyár	370 " "	34·1 + 2·7 =	36·8
20.	Fegyvernek, Egészségház	114 " "	35·1 + 2·7 =	37·8
21.	Bököny, Nyakállói-út	61 " "	48·9 + 2·1 =	51·0
22.	Csepreg, Fő-tér	202 " "	68·4 + 1·1 =	69·5
23.	Gyarmat, Magyar-utca	110 " "	71·8 + 0·9 =	72·7
24.	Zsigárd, Községháza előtt	53 " "	91·8 + 2·6 =	94·4
25.	Kőszeg, Rezső-tér	28 " "	96·3 + 1·9 =	98·2
26.	Öcsény, Fő- és Pásztor-u. sarok	292 " "	218·0 + 2·3 =	220·3

A táblázat adatai azt mutatják, hogy a módosításom szerint elvégzett szabad szénsavmeghatározások eredményei a kísérleti hibák határain belül kielégítően egyeznek a közvetlen nátriumkarbonátos titrálás által nyert eredményekkel, tehát a módosítás használható értékeket szolgáltat. A nagyobb szabad szénsavtartalmú vizek vizsgálata esetében (22—23. sorszám), ahol a vízhez adott $10 \text{ cm}^3 \text{ n}/10$ nátriumkarbonátoldatból feleslegben már csak kevés maradt és ezért a korrekció elhanyagolható csekély mértékűre csökkent, a két eljárással nyert eredmény korrekció nélkül is elfogadható egyezést mutat. A 24—26. sorszámú vizek nagymennyiségű szabad szénsavtartalmuknál fogva 10 cm^3 -nél több $\text{n}/10$ nátriumkarbonátoldatot igényeltek és ezért a korrekciónak a növekvő szabad szénsavtartalommal bekövetkező csökkenése megszűnt.

A módosítás előnye *Winkler* és *Tillmans* eljárásával szemben, hogy elvégzése sokkal kevesebb időt vesz igénybe, mivel a visszaitráláskor erős lúg és sav között a reakció pillanatok alatt játszódik le és a fenoltalein piros színének eltűnése elég élesen következik be, szemben a közvetlen titrálással, ahol gyenge savat erős lúggal közömbösítünk. A lúgfeleslegben a szabad szénsav megkötése is gyorsabban következik be, tehát az ötperces várakozások is elmaradnak. Legnagyobb előnye a kemény, vasas és erősen szénsavas vizek vizsgálata esetében domborodik ki, mivel a nagy keménység és vastartalom okozta zavarokon kívül a vizsgálati edény ismételt nyitogatása miatt bekövetkező szénsavveszteségek is elkerülhetők. Több száz mg/l szabad szénsavat tartalmazó vizek vizsgálata esetében az eljárás használata még azon esetben is előnyös, ha a víz keménysége és vastartalma nem feltűnően nagy, vagyis az említett zavarok tisztán nátriumkarbonátos titrálással sem következnenek be. Ilyen vizek (1000—2000 mg/l szabad CO_2) főleg a visszacsatolt északerdélyi és keletmagyarországi területeken fordulnak elő kiterjedten, melyeknek vizsgálata alkalmával módosított eljárásom a vizsgálat pontosabbá tételét nagyon megkönnyítette.

Modifiziertes Verfahren zur genauen Bestimmung der freien Kohlensäure im Wasser.

Diese Arbeit wird in der Zschr. f. anal. Chemie erscheinen.

Sz. Papp.

Könyvismertetés.

L. Kofler: Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen.

Beihefte zu der Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker

A: „Die Chemie“ und B: „Die Chemische Technik“.

Verlag Chemie, Berlin W 35. 1942. 62 oldal.

A füzet szerzője a mikro olvadáspont meghatározó készülék felhasználásával új módszert dolgozott ki szerves anyagoknak azonosítására, igen kis mennyiségek esetén. Ennek megfelelően tulajdonképpen az olvadáspont meghatározására való mikro-készülék alkalmazási lehetőségeit ismerteti. A készülék segítségével mikroszkóppal tárgylemezen figyelhetjük meg az olvadáspontot és a vele kapcsolatos más jelenségeket, így zsugorodást, esetleges szublimálást, stb.

A készülék tulajdonképpen elektromosan hevithető fémlap, közepén kis nyílással. Az egész a mikroszkóp, illetőleg a polározó mikroszkóp tárgyasztalára helyezhető. A hőmérséklet mérése réz-konstantan termoelem és egy millivolt mérő segítségével történik, de történhet higanys hőmérővel is. Hasonló berendezések kb. 1936 óta vannak használatban. A mikroszkópos vizsgálat céljára felényi nagyságú tárgylemezen kb. 0.1 mg súlyú finoman porított anyagot használ fel, a mikroszkóp elektromosan fűthető lapjára helyezve és hőterelő hídaként egy másik, lábakon álló tárgylemezt téve feléje. Az olvadáspontot vagy úgy határozza meg, hogy állandóan, folyamatosan melegít és közben megfigyeli az olvadás hőmérsékletét, vagy pedig úgy, hogy az olvadáspont előtt egy időre megáll a hevítéssel, majd igen óvatosan melegít a megömlésig. Ezután hűlni hagyva az anyag újra kristályos lesz és újra ömleszthető. Ezáltal többször ismételtető a meghatározás, aminek pontossága így $1/4^{\circ}$ -nyi eltérést enged meg legfeljebb.

A különböző vegyületek azonosítására és felismerésére megfigyelhetjük olvadáspontjukat, az olvadás előtti és utáni viselkedésüket, szublimálási, vagy bomlási hőmérsékletüket, kristályalakjukat, az ömledék törésmutatóját, valamint ismert vegyületek hozzákeverésével meghatározható eutektikus olvadáspontjukat.

A módszer segítségével ellenőrizni lehet az anyagok tisztasági fokát. Keverékekből el lehet különíteni egyes anyagokat az eutektikus ömledék leszívataása által, úgyszintén keverékeket termikus elemzésnek lehet alávetni. Szerző az eljárás begyakorlására példákat sorol fel. A dolgozat végén táblázatban foglalja össze mintegy 600 anyag viselkedését, olvadáspont, 2 eutektikus olvadáspont (azobenzollal és benzillel) és az ömledék törésmutatója mellett olyan különleges ismertető bélyegekkal, amelyek a felismerést és megkülönböztetést megkönnyítik.

A füzet és a benne leírt eljárás nagy segítségére lehet minden olyan laboratóriumnak és kutató intézetnek, amelyik gyorsan és kis mennyiségekkel határozhat vizsgálendő anyagok száza között azonoságban és tisztasági fokban.

Dr. Csűrös Zoltán.

Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépettessék le a félív egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefele nyomatokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszővegezés nélkül.**

Minden kézirathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen nyelvű kivonat.

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefele nyomatok, nemkülönbén minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi nyilv. r. tanárhoz küldendő (Budapest, XI. Szent Gellért tér 4.).

A Chemiai Szakosztály előadó üléseit (a nyári szünet kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környékbeli Tagtársainknak és előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvasatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki e dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendes tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás **rend-**

szerint félóránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömört rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.

Felelős szerkesztő és a kiadásért felelős: DR. PLANK JENŐ.
BUZÁROVITS GUSZTÁV KÖNYVNYOMDÁJA ESZTERGOM.
Felelős nyomdatulajdonos: PHILIPP JÓZSEF.

909

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIAI SZAKOSZTÁLYA

DOBY GÉZA
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BINDER-KOTRBA GÉZA CSÜRÖS ZOLTÁN MAUTHNER NÁNDOR
SZÉKI TIBOR VARGA JÓZSEF ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1943. MÁRCIUS—ÁPRILIS

XLIX. ÉVFOLYAM, 3—4. FÜZET

BUDAPEST
KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
(BUDAPEST, VIII., ESTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1943

TARTALOM.

	Oldal
<i>Takács Imre:</i> A merkurojódát-elektrod viselkedése és néhány jódát- oldat aktivitása	33
<i>Mauthner Nándor:</i> A rezacetofenon glükozidjainak szintézise	52
— Die Synthese der Glucoside des Resacetophenons	54
— Az acylgyök vándorlása az orcinnél	55
— Über die Wanderung der Acylgruppe beim Orcin	57
<i>Csűrös Zoltán és Zalay Endre:</i> A karbamid és formaldehid additíós és kondenzációs termékei	58
— Über die Additions- und Kondensationsprodukte von Harn- stoff und Formaldehyd	79
Könyvismertetés	80
Jelentés a Szakosztály üléseiről	80



A merkurojodát-elektród viselkedése és néhány jodátoldat aktivitása.

Takács Imré-től.

Érk. 1943. III. 9.

Bevezetés.

Az elektrolitoldatokban uralkodó egyensúlyok jellemzésénél egyik legfontosabb adat az elektrolit aktivitása, illetőleg aktivitási koefficienseinek ismerete. Az aktivitási koefficiensek egyes esetekben elméleti úton, kinetikus-statisztikus megfontolások alapján is kiszámíthatók, általában véve azonban meghatározásuk csak kísérleti úton történhetik. Az aktivitási koefficiensek meghatározására kísérletileg több út kínálkozik. Meghatározhatók a folyadék-gőzrendszer egyensúlyából: a gőznyomás mérése alapján; a folyadék-szilárd test egyensúlyából: a fagyáspontcsökkenés mérése révén és végül galvánelemek egyensúlyából: az elektromotoros erő mérése alapján. Kevésbé oldódó elektrolitok oldékonyságának közös iont nem tartalmazó idegen elektrolitok hatására bekövetkező növekedése is felhasználható az ionaktivitási koefficiensek meghatározására.

A jódsav és sói aktivitási koefficienseinek meghatározását eddig csak az oldékonyság és a fagyáspontcsökkenés mérése alapján végezték. Az oldékonyság mérése alapján határozták meg *B. H. Petersen* és *E. L. Mayers*¹ a $\text{Cu}(\text{JO}_3)_2$ aktivitási koefficienseit, *V. K. La Mer* és *F. H. Goldmann*² a TiJO_3 és $\text{La}(\text{JO}_3)_3$ aktivitási koefficienseit, így számította a $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$ aktivitási koefficienseit *Lewis* és *Randall*, *Harkins* és *Winninghoff*³ adataiból. A $\text{Ca}(\text{JO}_3)_2$ oldékonyságát különböző sóoldatokban *I. M. Kolthoff* és *V. A. Stenger*,⁴ továbbá *J. B. Chloupek*, *Vi. Z. Danes* és *B. A. Danesova*⁵ határozták meg, ez utóbbiak a $\text{Ce}(\text{JO}_3)_3$ oldékonyságát is, az aktivitási koefficienseket azonban nem számították, bár adataik erre alkalmasnak látszanak. Ugyanígy határozta meg *V. K. La Mer* és *F. H. Goldmann*⁶ a $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$ oldékonyságát sóoldatokban.

E. Lange és *A. V. Robertson*⁷ mérték a NaJO_3 hígításhőjét, adataikból *P. Rosenfeld* a NaJO_3 aktivitási koefficienseit számította. *P. Rosenfeld* és *O. Redlich*⁸ fagyáspontcsökkenés-mérések alapján

¹ Journ. Amer. Chem. Soc. 52, 4853; 1930.

² Journ. Amer. Chem. Soc. 51, 2632; 1929.

³ Journ. Amer. Chem. Soc. 33, 1827; 1911.

⁴ Journ. phys. Chem. 38, 639; 1934.

⁵ Chem. Listy Vedu Prumysl. 26, 531; 1932. Landolt—Börnstein: Phys. Chem. Tabellen III. Ergb. III. Teil 2168, 1936.

⁶ Journ. Amer. Chem. Soc. 52, 2791; 1930.

⁷ Z. phys. Chem. A. 148, 97; 1930.

⁸ Landolt—Börnstein: Phys. Chem. Tabellen V. Aufl. II. Ergb. II. Teil. 1122; 1931.

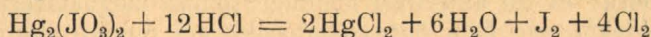
a KJO_3 aktivitási koefficienseit számították ki. A jódsav aktivitási koefficienseit *E. Abel*, *O. Redlich* és *P. Hersch*⁹ fagyáspontcsökkenésből határozták meg $m=1$ molaritásig, ennél nagyobb koncentrációknál pedig *E. Groschuff*,¹⁰ továbbá *R. M. Fuoss* és *Ch. A. Kraus*¹¹ vezetőképességméréseiből számították.

A jódsav és sói aktivitására vonatkozóan galvánelemek elektromotoros erejének mérése alapján nyert adatok az irodalomban nem találhatók. Merkurojodáttal *F. Spencer*nek¹² sikerült másodfajú elektródokat készíteni, melyek legfeljebb 24 órán át voltak állandóak és 1 millivoltra reprodukálhatók. Az aktivitási koefficiensek meghatározásához azonban állandóbb és jól reprodukálható elektródokra van szükségünk, melyeknél a jódát-ionok oxidáló hatása miatt az oldott levegő jelenlétét is célszerű kizárnunk.

Kísérleteim célja volt elsősorban a merkurojódát-elektrod előállítása és viselkedésének tanulmányozása, továbbá egyes erre alkalmas galvánláncok elektromotoros erejének mérése alapján az elektród normálpotenciáljának, a merkurojódát oldékonysági szorzatának és káliumjódát-oldatok aktivitási koefficienseinek számítása. Magánál a jódsavnál és a káliumbijodátnál az aktivitások vizsgálatára az üvegelektrod alkalmazása is előnyösnek ígérkezett, bár az üvegelektrodot erre a célra eddig még nem alkalmazták.

A merkurojódát előállítása.

A merkurojódát gyengén sárgás árnyalatú fehér por, mely hig sósavban oldódik, miközben az oldat klór- és jód kiválás következtében megsárgul:



Ha az oldáshoz töményebb sósavat használunk, a sárga szín erőssége is fokozódik a klór és jód nagyobb mértékű kiválása folytán. Az oldatban lévő klór, amely az analízist megnehezíti, bepárlással el nem távolítható, mert az oldatban jelenlévő merkuriklorid vízgőzzel illó.¹³ Ezen okok miatt a szennyeződések meghatározása (pl. jodid mennyiségének meghatározása) nem volt keresztülvihető és ezért a különféleképen előállított készítmények tisztaságát a jódát- és higanytartalom meghatározásával ellenőriztem.

A merkurojódátot először is *Rammelsberg*¹⁴ útmutatása szerint állítottam elő: 0,1 n KJO_3 -oldatban egyenértékű mennyiségű merkuronitrátot oldottam. A kalomelhez hasonló fehér csapadék alakjában kivált merkurojódátot forró desztillált vízzel kimostam és alacsony hőmérsékleten (50–60 °C), szárítószekrényben szárítottam. A $\text{Hg}_2(\text{JO}_3)_2$ képletből adódó 53,42 % Hg és 46,58 % JO_3 helyett kaptam ezen készítmény elemzésénél az I. táblázat 1. oszlopában lévő értékeket.

⁹ Z. f. phys. Chem. A. 170, 112; 1934.

¹⁰ Z. f. anorg. Chem. 47, 331; 1905.

¹¹ Journ. Amer. Chem. Soc. 55, 467; 1933.

¹² Z. f. phys. Chem. 80, 701; 1912.

¹³ Treadwell: Anal. Chem. 11. Aufl. II. Bd. 138; 1927.

¹⁴ Pogg. Ann. 44, 571; 1838.

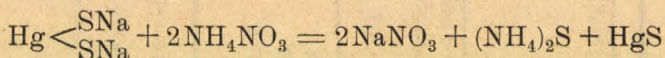
Előállítottam továbbá a merkurojodátot 0,1 n KJO_3 -oldat és közelítőleg semleges $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -oldat elegyítése útján. Az így nyert készítmény összetételét az I. táblázat 2. oszlopa tünteti fel.

0,1 n KJO_3 -oldat és salétromsavval megsavanyított 0,1 n $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -oldat elegyítése útján is készítettem merkurojodátot. Az így előállított merkurojodát elemzésénél az I. táblázat 3. oszlopában, a félévvel később ugyanígy előállított készítmény elemzésénél a táblázat 4. oszlopában lévő értékeket találtam. Ezek az értékek közelítik meg legjobban a merkurojodát képletéből adódó elméleti összetételt. A készítmény poralakú, a kalomelhez hasonló küllemű, a vele készült elektródok jól reprodukálhatók voltak. Ezért a kísérletekhez az így előállított merkurojodátot használtam.

Sikerült a merkurojodátot makrokristályos állapotban is előállítani. Ha ugyanis a merkuronitrát salétromsavval eléggé megsavanyított híg oldatába forró 0·01—0·02 n KJO_3 -oldatot öntünk, azonnal, vagy rövid idő múlva, a merkurojodát apró kristálylemezkek alakjában válik le. KJO_3 helyett jódsavat használva, hideg és töményebb oldatok esetén is a merkurojodátot kristályos alakban kaphatjuk meg. *G. Spacu* és *P. Spacu*¹⁵ ezen reakciót a higany gravimetrikus meghatározására dolgozták ki, melynek során a leválasztott merkurojodátot vízzel, alkohollal és éterrel való kimosás után vákuumban szárítják. A kristályos merkurojodát analízisének eredményei az I. táblázat 5. és 6. oszlopában vannak feltüntetve.

A különféle kép előállított készítmények analízisét a következőképen végeztem:

A higanyt *Volhard*¹⁶ szerint HgS alakjában határoztam meg. A merkurojodátot kb. normál sósavban oldva, az oldatot nátriumkarbonáttal közelítőleg semlegesítettem, majd frissen készített ammóniumsulfid hozzáadásával a higanyt leválasztottam. Nátriumhidroxidot elegyítve hozzá, míg a sötét folyadék világoszöld színűre nem változott, felforraltam és a szükséghez képest további NaOH hozzáadásával a merkurisulfidot oldatba vittem, mely oldat a higanyt a $\text{Hg} < \begin{smallmatrix} \text{SNa} \\ \text{SNa} \end{smallmatrix}$ összetételű vegyület alakjában tartalmazza. Ammóniumnitráttal elegyítve és felforraltva a HgS újra leválik.



Az így nyert HgS gyorsabban ülepszik, mint a közvetlen lecsapott, azonban még mindig meglehetősen finoman elosztott állapotú. Az esetleg levált kén eltávolítása végett az oldatot kevés Na_2SO_3 hozzáadása után kis ideig forraltam, majd Gooch-tégelyen, illetve üveg-szűrőn szűrve, 110 °C hőmérsékleten kiszáritottam és mértem.

Elektrolízis útján is megkíséréltem a készítmény Hg -tartalmának meghatározását. Az elektrolízis közben keletkező termékek egymáshatása, illetve a HgCl_2 vízgőzzel való illékonyága miatt a különböző próbálgatások során legjobb esetben is 1—2%-kal alacsonyabb értékeket kaptam, mint *Volhard* szerint eljárva.

¹⁵ Z. f. anal. Chem. 96, 30; 1934.

¹⁶ I. Treadwell; Anal. Chem. 11. Aufl. II. Bd. 138; 1927.

I. táblázat.

Különböző merkurojodát-készítmények összetétele.

$\text{Hg}_2(\text{JO}_3)_2$ összetételnek megfelel: 53·42 0/0 Hg és 46·58 0/0 JO_3 .

(Az egyes oszlopokban legalul álló számok az oszlop középértékei.)

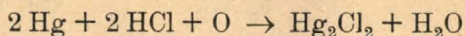
1. KJO ₃ oldatban ekvivalens Hg ₂ (NO ₃) ₂ oldva		2. KJO ₃ oldat és sem- leges Hg ₂ (NO ₃) ₂ oldatból		3. KJO ₃ oldat és savanyu Hg ₂ (NO ₃) ₂ oldatból		4. Hg		5. KJO ₃ oldatból előállított kristályos		6. HJO ₃ oldatból előállított kristályos	
Hg	JO ₃	Hg	JO ₃	Hg	JO ₃	Hg	JO ₃	Hg	JO ₃	Hg	JO ₃
52·90 0/0	46·34 0/0	53·17 0/0	46·42 0/0	53·20 0/0	46·37 0/0	53·29 0/0	46·58 0/0	52·99 0/0	46·29 0/0	53·10 0/0	46·62 0/0
52·78 „	46·13 „	53·21 „	46·35 „	53·31 „	46·62 0/0	53·27 „	46·28 „	53·17 „	46·58 „	53·01 „	46·25 „
53·11 „	46·20 „	53·30 „	46·13 „	53·17 „	46·67 „	53·20 „	46·45 „		46·60 „		46·40 „
	46·29 „		46·26 „	53·22 „	46·40 „		46·60 „		46·25 „		46·36 „
	46·36 „		46·40 „	53·33 „	46·57 „		46·60 „		46·22 „		46·49 „
			46·36 „		46·44 „						
52·93 0/0	46·26 0/0	53·23 0/0	46·32 0/0	53·25 0/0	46·51 0/0	53·22 0/0	46·50 0/0	53·08 0/0	46·39 0/0	53·05 0/0	46·42 0/0

A jodáttartalmat jodometrikusan nátriumtioszulfát-oldattal való titrálással határoztam meg. Üveg dugós edényekben lévő, frissen készített KJ-oldatba vittem be az elemezendő (0·2000–0·2500 g) merkurojodátot és 15 cm³ normál sósav hozzáadásával feloldva titráltam. Így eljárva sikerült az oldás közben keletkező klór, illetve az általa kiválasztott jód illékonyága miatt bekövetkező veszteséget kiküszöbölni.

Mivel a kristályos merkurojodát — mely átkristályosítással kémiai sajátosságai miatt nem tisztítható — elemzésénél valamivel alacsonyabb értékeket kaptam és a vele készült 0·1 n KJO₃-elektrodok is 0·2–0·8 millivolttal alacsonyabb potenciált mutattak a poralaku merkurojodátból készült elektrodokkal szemben, a merkurojodát-elektrodok készítésénél depolarizátorul a poralaku készítményt használtam.

Kalomelelektrod és merkurojodátelektrodok készítése.

Kalomelektrod és általában másodfajú higanyelektrodok készítésére és viselkedésére sok szerző ad útmutatást, melyek azonban meglehetősen eltérőek. *K. Hiraki*¹⁷ szerint a kalomelektrod potenciálját, mely szerinte végleges értékét az elkészítés után két hét múlva veszi fel, a higany tisztátalanságai csak kevésbé befolyásolják. *A. Brodsky*¹⁸ és *Szabó Zoltán*¹⁹ a higany gondos megtisztítását írják elő. Ugyancsak ők az elektrod platina-kontaktusát elektrolitosan higannyal vonják be. *I. Mukherjee* és *K. K. Kumar*²⁰ találták, hogy a KCl oldattal készült kalomelektrod 0·03 n koncentráción alul már nem megbízható, és pedig azért, mivel a HCl koncentrációja idővel megváltozik. Ez szerintük az oldatban lévő oxigén jelenlétében a Hg és HCl között a



egyenlet értelmében végbemenő reakcióra vezethető vissza.

Ezért már *Richards* és *Forbes*²¹ szükségesnek tartották az oldott levegő kizárását. *M. Randall* és *L. E. Young*²² szerint a Hg-kalomel-hidrogéncella elektromotoros ereje az oldott levegő jelenlétében, illetve ennek kizárása mellett mérve 1·2 millivolttal eltérő.

Az oldott oxigén hatásával magyarázható, hogy az egyes szerzők a potenciálnak végleges értékre való beállítására különböző időket adnak meg. *K. Hiraki*²³ szerint ehhez két hét, *K. Nomura*²⁴ szerint maximálisan két nap szükséges, ha az oldatot a depolarizátorral előbb tökéletesen telítették. *Szabó Zoltán*, ki elektrodjait levegő kizárásával készítette, azt tapasztalta, hogy az így készült elektrodok végleges

¹⁷ Acta Scholae med. Univ. imp. Kioto 14, 300; Zentralblatt 1933. I. 740

¹⁸ Journ. Chim. Ukraine 2. 277, 1926.

¹⁹ Mat. és Term. Tud. Értesítő LIII. 771, 1935.

²⁰ Journ. Amer. Chem. Soc. 52. 2179, 1930.

²¹ Ztschr. f. phys. Chem. 58. 683, 1907.

²² Journ. Amer. Chem. Soc. 50. 989, 1928.

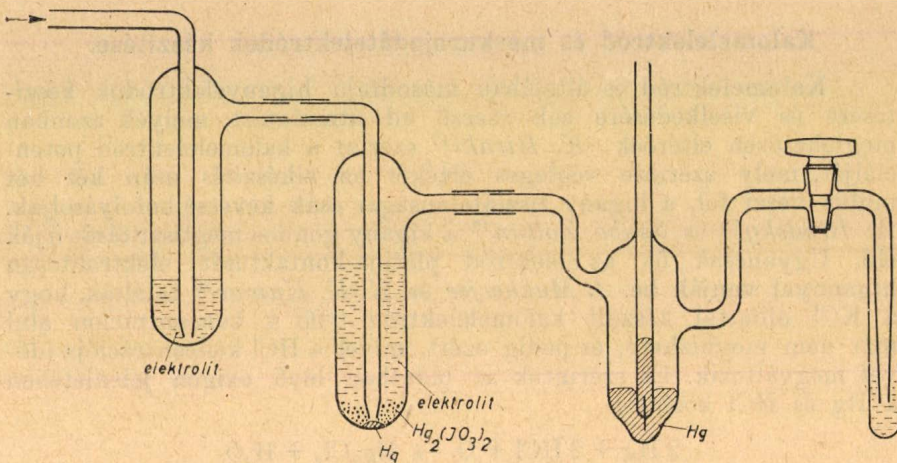
²³ loc. cit.

²⁴ Journ. Biochemistry 18. 301, 1933.

potenciáljukat az elkészítés után már kb. egy órával felveszik. Mint-hogy Szabó Zoltán előírása látszik legmegbízhatóbbnak, merkurojodát-elektrodjaimat az ő utasítása szerint készítettem.

A higanyt 24 órán át légszivattyú segítségével levegővel rázat-tam, azután salétromsav-tornyon többször átesurgattam, majd vízzel való mosás és megszáritás után kétszer desztilláltam.

Az 1. ábra szerinti elektródedényt krómkénsavval és desztillált vízzel kimosva kiszáritottam. Az elektródedény platina-kontaktusát pro analysi salétromsavval megsavanyított 1%-os merkuronitrát-oldatból (pro anal.) 4–5 milliamper áramerősséggel $\frac{1}{4}$ órán át tartó elektrolízissel higannyal vontam be, másik elektródul platinadrótot alkalmazva. Kimosva és kiszáritva az edényt, kb. 1.5 cm magasságig higanyt töltöttem bele az oldalcsövön keresztül. Az elektrolitoldatnak depolarizátorral való telítését egy kis mosópalackban, mely gumi-



1. ábra.

csővel közvetlen az elektródedényhez csatlakozott, átbuborékoló nitrogéngázzal való keverés útján végeztem. E keverőmosóba borsónyi higany-cseppet, a mérendő elektrolittal átmosott 0.2 g merkurojodátot (ill. Hg_2Cl_2 -t) és végül megfelelő mennyiségű elektrolitoldatot töltöttem. Ugyancsak a mérendő elektrolitból tettem a keverőmosó elé kapcsolt mosóba is, melynek rendeltetése, hogy a rajta átáramló nitrogén a mérendő elektrolitnak megfelelő vízenziót felvéve jusson a keverőmosóba, honnan a még üres elektródedényen áthaladva egy folyadékzáron át távozik.

A bombából vett „tisztá” nitrogént tisztítás végett izzó réz-forgácson, tömény nátronlúgon és desztillált vizen vezettem keresztül. A gázáram erősségét úgy szabályoztam, hogy a keverőmosó tartalma állandóan felkavarva legyen. 48 órán át tartó keverés után, mely időtartam az oldat depolarizátorral való telítésére G. Kilde²⁵ $\text{Ca}(\text{JO}_3)_2$ -al végzett kísérletei és Szabó Zoltán²⁶ szerint feltétlenül

²⁵ Z. anorg. allg. Chem. 218. 113, 1934.

²⁶ loc. cit.

elegendő, a keverőmosót szárai, mint tengely körül 180° -kal elforgatva, a gáznyomás a higany-merkurojodát-elektrolit-elegyet az elektródedénybe nyomja át. Ennek megtörténtével az elektródedény gumicsövecskéjét szorítóval elzártam. A kész elektródokat 25°C hőmérsékletű termosztátban tartottam — amelyben egyébként a telítés is történt — hogy a hőmérséklet ingadozása a beállt egyensúlyt ne befolyásolja.

Az elektrolit-oldatokat kétszer desztillált vízzel készítettem, koncentrációjukat titrálással ellenőriztem. A felhasznált kémszerek részint pro analysi Merck és Kahlbaum készítmények, részint ezekből előállított és átkristályosítással tisztított anyagok voltak.

Az elektromotoros erő méréséhez Du Bois—Reymond—Poggen-dorf kompenzációs módszerét alkalmaztam. A 2×11110 ohmos ellenállászekrényből álló hidra akkumulátorból 1.1 Volt feszültséget adtam, hogy az összehasonlításhoz szolgáló Weston-elem elektromotoros erejét még kényelmesen mérhessem. Így az ellenállászekrény legkisebb változtatható egységének, 1 ohmnak, kb. 0.1 millivolt felelt meg. Null-eszközül egy $4.2 \cdot 10^{-9}$ Amp. érzékenységgű, 123 ohm belső ellenállású tükrös galvanometer szolgált. A mérések $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ hőmérsékleten történtek.

Az elektródok ellenőrzése és a diffúziós potenciál kiküszöbölése.

*I. J. Spencer*²⁷ merkurojodát-elektóddal végzett mérései az előbbieken közöltek alapján egyrészt nem tekinthetők elég pontosnak, másrészt elektródjai, melyeket $\text{Hg}-\text{Hg}_2(\text{JO}_3)_2-\text{KJO}_3$ -oldat 25°C hőmérsékleten való rázása útján készült eleggyel töltött meg, csak 24 órán át voltak állandók és csak 1 millivoltra reprodukálhatók. A merkurojodát és az elektródok készítéséről Spencer nem tesz közelebbi közléseket, a merkurojodát-elektóddal való mérés munkájának csak egyik részlete; a nyert eredményeket a $\text{Hg}/\text{Hg}_2(\text{JO}_3)_2$ -elektród normálpotenciáljának számításához használja fel, melyet 0.4027 Volt értékben ad meg.

Méréseim célja volt először is annak megállapítása, hogy a merkurojodát-elektrodok meghatározott állandó potenciállal rendelkeznek-e és hogy mennyire reprodukálhatók. Megfelelő elektródok előállíthatósága esetén célom volt galvánláncok elektromotoros erejének mérése alapján számítani a különböző koncentrációjú káliumjodátoldatok aktivitási koefficienseit, továbbá az elektród normálpotenciálját és a $\text{Hg}_2(\text{JO}_3)_2$ oldékonysági szorzatát a nyert aktivitási koefficiensek felhasználásával.

Az alkalmazott merkurojodát-elektrodok jól definiált voltának és reprodukálhatóságának megállapítására mindenekelőtt ugyanazon és különböző merkurojodát készítményekből $\text{Hg}/\text{Hg}_2(\text{JO}_3)_2$ 0.1 n KJO_3 elektródokat készítettem. Összehasonlító elektródu *Szabó Zoltán*²⁸ által leírt módon készített 0.1 n kalomelelektrodot használtam, melynek potenciálját ugyanilyen módon készített 0.01 n kalomelelektóddal a

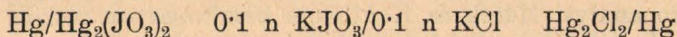
$\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ 0.01 n $\text{KCl}/0.1$ n KCl $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$
láncban ellenőriztem.

²⁷ Z. phys. Chem. 80, 701. 1912.

²⁸ loc. cit.

Itt és a merkurojodát-elektrodokkal való mérésnél a diffúziós réteget a 2. ábrán vázolt berendezésben a későbbiekben ismertetett módon állítottam elő.

Az első fejezet 3. bekezdése alatti merkurojodáttal készített 1. és 2. számú, továbbá ugyanezen fejezet 4. bekezdése alatti merkurojodát készítményekkel készített 3., 4. és 5. számú, végül a kristályos állapotban előállított merkurojodáttal készült 6. és 7. számú $\text{Hg}/\text{Hg}_2(\text{JO}_3)_2$ 0·1 n KJO_3 elektrodoknál a



láncban a következő elektromotoros erőket kaptam:

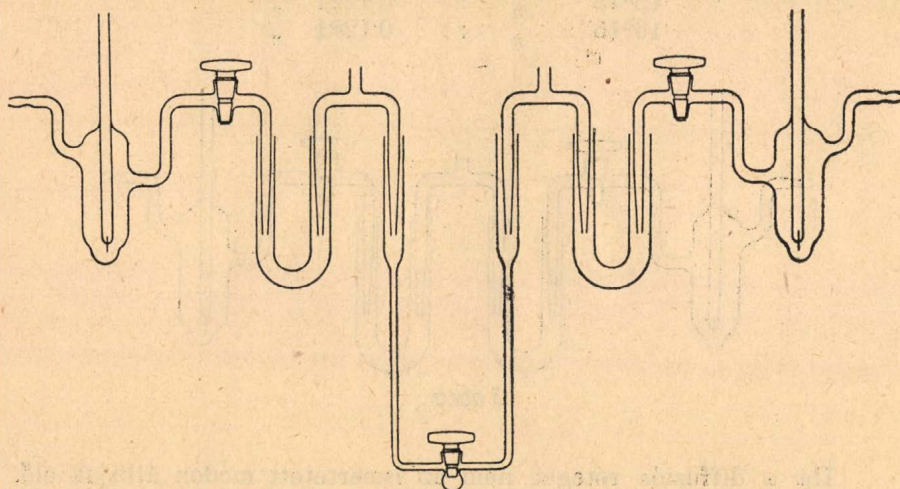
- | | |
|---|-------------|
| 1. sz. elektród (poralaku merkurojodáttal): | 0·1222 Volt |
| 2. sz. elektród (ugyanazon „ mint 1. sz.): | 0·1221 „ |
| 3. sz. elektród (poralaku merkurojodáttal): | 0·1221 „ |
| 4. sz. elektród (ugyanazon „ mint 3. sz.): | 0·1219 „ |
| 5. sz. elektród (poralaku merkurojodáttal): | 0·1220 „ |
| 6. sz. elektród (kristályos merkurojodáttal): | 0·1223 „ |
| 7. sz. elektród (kristályos merkurojodáttal): | 0·1226 „ |

A cellák elektromotoros ereje állandó maradt és az időben nem változott. A 2. és 3. sz. elektród pl. az előbbi lánc szerinti összeállításban a következő elektromotoros erő értékeket adta:

2. sz. elektród elektromotoros ereje:	3. sz. elektród elektromotoros ereje:
<i>2 nappal az elkészítés után:</i>	<i>2 nappal az elkészítés után:</i>
A lánc összeáll.: 0·1222 Volt	A lánc összeáll.: 0·1225 Volt
15' mulva : 0·1222 „	30' mulva : 0·1221 „
35' „ : 0·1221 „	8 ^h 45' „ : 0·1221 „
1 ^h 10' „ : 0·1221 „	10 ^h 32' „ : 0·1221 „
<i>5 nappal az elkészítés után:</i>	<i>15 nappal az elkészítés után:</i>
Összeállításkor : 0·1221 Volt	Összeállításkor : 0·1221 Volt
23' mulva : 0·1221 „	37' mulva : 0·1221 „
1 ^h 19' „ : 0·1222 „	
<i>8 nappal az elkészítés után:</i>	
Összeállításkor : 0·1220 Volt	
35' mulva : 0·1221 „	
1 ^h 10' „ : 0·1221 „	
<i>11 nappal az elkészítés után:</i>	
Összeállításkor : 0·1222 Volt	
20' mulva : 0·1222 „	
54' „ : 0·1221 „	
1 ^h 15' „ : 0·1221 „	
<i>145 nappal az elkészítés után:</i>	
Összeállításkor : 0·1223 Volt	
20' mulva : 0·1222 „	
3 ^h „ : 0·1223 „	
5 ^h 15' „ : 0·1221 „	

Mivel az elektródok állandóknak és jól reprodukálhatóknak bizonyultak, a mérések pontossága a diffúziós potenciál reprodukálhatóságán fordul meg.

*E. A. Guggenheim*²⁹ vizsgálatai szerint a két oldat keveredése útján létrejövő határreteg által képviselt diffúziós potenciál hengeres szimmetria esetén jól reprodukálható. Kicsiny átmérőjű kapilláris csőben *Shu-Tsu-Chang*³⁰ szintén jól definiált diffúziós réteget tudott előállítani. *Szabó Zoltán*³¹ fentiek eljárását úgy módosította, hogy a két oldat közti határreteget nem a diffúziós réteg előállítására alkalmazott cső csapjánál állította elő, mert ez szerinte épp a kritikus helyen megszünteti a hengeres szimmetriát, hanem a diffúziós cső egyik szárában. Gondos rétegezés esetén így néhány század millivoltra reprodukálható diffúziós réteget tudott előállítani.



2. ábra.

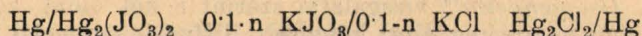
Ezek alapján a diffúziós réteg előállítására Szabó Zoltán eljárását követtem. A diffúziós réteg készítésére általa használt kapilláris csövet rövidebbre vettem és a csap aljánál zártan készítettem (2. ábra). Így a csap felső negyedrészt csapzsírral bezsírozva a diffúziós cső a termosztátba volt helyezhető és emellett a csap alsó háromnegyed részében zsírozatlan csappal dolgozhattam. A csapot állandóan zárva tartottam, mivel a mindig alul lévő nagyobb fajsúlyú oldat a csaptestet benedvesítve, elegendő vezetést biztosít és a csap zárva-vagy nyitvatartása a galvánlanc ellenállását lényegesen nem befolyásolja. A diffúziós csövek kapilláris szára 1,5, illetve 2 mm átmérőjű volt, ez a diffúziós réteg állandóságát és reprodukálhatóságát nem érinti, azonban a 2 mm-es kapilláris csőben könnyebb a tökéletes rétegezés. A rétegezést kapilláris pipettákkal végeztem. Töményebb oldatok

²⁹ J. A. Ch. Soc. 52, 1315—37, 1930.

³⁰ Ann. Physik (5) 16. 513, 1933.

³¹ loc. cit.

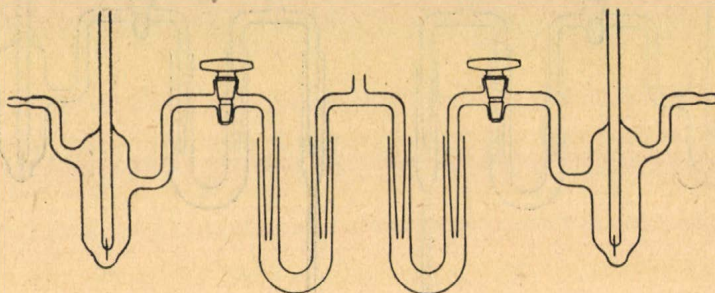
esetén a két oldat érintkezési helye a különböző fénytörés folytán jól látható. Kifogástalan rétegezés esetén a potenciál végleges értékére gyorsan beáll és hosszú ideig állandó marad. Pl. a



lánc e. m. ereje az időben a következőkép változott:

2. sz. $\text{Hg}/\text{Hg}_2(\text{JO}_3)_2$ 0.1-n KJO_3 elektróddal e. m. e.

Összeállításakor :	0.1222 Volt
15' mulva :	0.1222 "
35' " :	0.1221 "
1 ^h 10' " :	0.1221 "
12 ^h 15' " :	0.1221 "
15 ^h 15' " :	0.1221 "
16 ^h 15' " :	0.1221 "



3. ábra

Ha a diffúziós réteget nem az ismertetett módon állítjuk elő, hanem egy összekötő szivornya száránál, a 3. ábrán látható elrendezés szerint, akkor ugyanezen láncnak elektromotoros ereje néhány tized millivolttal eltér a 0.1221 Volt értéktől. Így a 2. sz. $\text{Hg}/\text{Hg}_2(\text{JO}_3)_2$ 0.1-n KJO_3 -elektróddal különböző időpontokban mértem a következő elektromotoros erőket: (A *b* alatti értékeket ugyanazon a napon, mikor a fenti értékek észlelését befejeztem.)

a)				b)			
A lánc össze-				A lánc össze-			
állításakor	:	0.1214 Volt		állításakor	:	0.1217 Volt	
40' mulva	:	0.1218 "		35' mulva	:	0.1217 "	
1 ^h 10' "	:	0.1216 "		1 ^h 10' "	:	0.1217 "	
1 ^h 40' "	:	0.1218 "		2 ^h 25' "	:	0.1216 "	
2 ^h 10' "	:	0.1215 "		2 ^h 45' "	:	0.1217 "	
2 ^h 40' "	:	0.1213 "		2 ^h 55' "	:	0.1220 "	
2 ^h 55' "	:	0.1218 "		3 ^h 30' "	:	0.1221 "	
3 ^h 25' "	:	0.1218 "		4 ^h 05' "	:	0.1220 "	
4 ^h 50' "	:	0.1219 "					

c)

A lánc össze-		
állításakor	:	0.1224 Volt
21' mulva	:	0.1224 "
49' "	:	0.1224 "
2 ^h 40' "	:	0.1225 "
3 ^h 25' "	:	0.1225 "
15 ^h 10' "	:	0.1225 "
21 ^h 30' "	:	0.1224 "

*Guggenheim*³² ugyancsak az elektromotoros erő szabálytalan eltéréseit tapasztalta, ha a két elektrolit érintkezési felülete egy bővebb csőbe merülő szűkebb cső végénél van. Azonban *Szabó Zoltán*³³ így ugyanazon elektrolit különböző koncentrációi között jól reprodukálható diffúziós réteget tudott előállítani. Ennek alapján a koncentrációs láncnál összeköttetésül csak összekötő szivornyát alkalmaztam. Az összekötő szivornyába mindig a kisebb fajsúlyú oldatot szívtam fel. A közbeiktatott U-csövek biztosítják, hogy az elektródok oldalcsővébe diffúzió útján másik elektrolit ne kerüljön.

II. táblázat.

Hg/Hg₂(JO₃)₂ 0.01 n KJO₃/X n KJO₃ Hg₂(JO₃)₂/Hg lánc e. m. e.-je.

Koncentráció mol/lit 25 C°	Közvetlen mért e. m. e. V.	Számított diff. pot. V.	Korrigált e. m. e. V.	cc. KCl közbeiktatá- sakor mért e. m. e. V.	cc. NH ₄ NO ₃ közbeiktatá- sakor mért e. m. e. V.
0.0004949	—0.0930	0.0221	—0.0709	—0.0700	—
0.001009	—0.0700	0.0170	—0.0530	—0.0520	—0.0564
0.002008	—0.0520	0.0119	—0.0401	—0.0405	—0.0405
0.004982	—0.0239	0.0051	—0.0188	—0.0180	—0.0190
0.01027	—	—	—	—	—
0.02003	0.0197	—0.0051	0.0146	0.0145	0.0148
0.04990	0.0475	—0.0119	0.0356	0.0352	0.0366
0.1011	0.0695	—0.0170	0.0525	0.0517	0.0538
0.2003	0.0882	—0.0221	0.0661	0.0645	0.0702
0.2996	0.0984	—0.0251	0.0733	0.0718	0.0761

Midőn a koncentrációs láncnál talált elektromotoros erőből az aktivitási koefficienseket akarjuk számítani, a diffúziós potenciáltól mentes elektromotoros erőre van szükségünk. Ezt kétféleképpen: elméleti és kísérleti úton kapnátjuk meg. Az első esetben a mért e. m. e.-t az ionmozgékonyságokból, stb. számított diffúziós potenciállal korrigáljuk, a második esetben pedig tömény sóoldatok közbeiktatásával

³² Journ. Amer. Chem. Soc. 52, 1315. 1930,

³³ loc. cit.

a diffúziós potenciált elhanyagolható kis értékre szorítva, közvetlen mérjük a diffúziós potenciál-mentes e. m. e.-t. A II. táblázat mutatja, hogy a konc. láncoknál az

$$E_{\text{diff.}} = \frac{u-v}{u+v} \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_1}{c_2} = \frac{u-v}{u+v} 0,0577 \frac{273}{T} \log \frac{c_1}{c_2}$$

ahol: u a kation mozgékonyasága (K^+ mozgékonyasága: $u_{25}^0 = 74,0$)
 v az anion " " (JO_3^- " $v_{25}^0 = 41$)
 c_1 a magasabb koncentráció

Nernstől eredő képlet³⁴ szerint számított diffúziós potenciállal korrigált és a konc. KCl közbeiktatásával mért e. m. erők a töményebb oldatoktól eltekintve jól megegyeznek: a töményebb oldatoknál ugyanis a koncentrációtól független ionmozgékonyasággal már nem számolhatunk és a koncentrációk helyett is voltaképp aktivitásokat kellene a Nerst-formulánál alkalmaznunk.

Káliumklorid helyett más sók tömény oldatának közbeiktatása nem küszöböli ki a kívánt mértékben a diffúziós potenciált. Így cc. NH_4NO_3 közbeiktatása esetén is, mely vegyületnél pedig az ionmozgékonyaságok ($u_{25}^0 = 74$; $v_{25}^0 = 72$) a KCl ionmozgékonyaságaihoz ($u_{25}^0 = 74,0$; $v_{25}^0 = 76,0$) közelesek, a mért elektromotoros erő a Nernst-formula segítségével számított diffúziós potenciállal korrigált elektromotoros erőttől meglehetősen eltér. *Spencer*³⁵ a diffúziós potenciál kiküszöbölésére cc. H_4NNO_3 -oldatot alkalmazott.

A KJO_3 -oldatok aktivitási koefficiensei.

A $Hg/Hg_2(JO_3)_2$, 0,1 n KJO_3 -elektrodokkal nyert tapasztalatok alapján elegendőnek tartottam az egyes elektrolitkoncentrációkkal két-két elektródot készíteni. Ezen elektródok egymással néhány tized millivolt-ra megegyeztek. A galvánláncok elektromotoros erejének méréséhez először csak az egyik elektródot használtam, míg a mérésnek néhány nap vagy hét múlva történő megismétlésénél a másik elektródot alkalmaztam. A táblázatokban a két (vagy esetleg több) észlelés középértékét adtam meg, bár az ingadozások néhány tized millivolton belül lévén, nem haladják meg a diffúziós réteg reprodukálhatósága által adott bizonytalanságot. Bizonyos nehézségek csak a 0,005 molosnál alacsonyabb koncentrációjú oldatoknál léptek fel. Ilyen híg oldatok esetén az elektródok már nehezen reprodukálhatók, az elektromotoros erő mérése is csak kisebb pontossággal történhetik. Ugyanis ilyen híg oldatok esetén a galvánlánc ellenállása már annyira megnőtt, hogy a használt kompenzáló berendezéssel az elektromotoros erő már csak több tized millivolt pontossággal, esetleg 0,5–1,0 millivolt pontossággal volt mérhető.

Az egyes elektródok potenciálját először a koncentrációs láncban mértem $Hg/Hg_2(JO_3)_2$ 0,01 n KJO_3 -elektroddal szemben a 3. ábrán látható összeállítás szerint, összeköttetésül összekötő csövet alkalmazva. Ugyanezen koncentrációs láncnak cc. KCl közbeiktatásával mérve az elektromotoros erejét, a 2. ábra szerinti elrendezésben, a diffúziós

³⁴ Ostwald-Luther: Phys. Chem. Mess. 487. — 1935.

³⁵ loc. cit.

réteg előállítására már kapilláris csövet alkalmaztam. Ugyanilyen körülmények között, tehát a diffúziós réteg előállításához kapilláris csövet alkalmazva, mértem az elektródok elektromotoros erejét 0.1 n kalomel-elektróddal szemben is. Az elektromotoros erő észlelését rendszerint az elektród elkészültét követő napon végeztem és több nap (esetleg hét) eltelte után megismételtem.

Mértem a következő galvánláncok elektromotoros erejét
25 C° hőmérsékleten:

Hg/Hg ₂ (JO ₃) ₂	0.01 n KJO ₃ /X	n KJO ₃	Hg ₂ (JO ₃) ₂ /Hg	I. a.
Hg/Hg ₂ (JO ₃) ₂	0.01 n KJO ₃ /3.5	n KCl/X	n KJO ₃ Hg ₂ (JO ₃) ₂ /Hg	I. b.
Hg/Hg ₂ (JO ₃) ₂	X	n KJO ₃ /0.1	n KCl Hg ₂ Cl ₂ /Hg	I. c.
Hg/Hg ₂ (JO ₃) ₂	X	n KJO ₃ /3.5	n KCl/0.1 n KCl Hg ₂ Cl ₂ /Hg	I. d.

A mérések eredményét a III. táblázat mutatja. Az I. a.-val jelölt láncnál a 0.01 n KJO₃/X n KJO₃ határon fellépő diffúziós potenciált az előzőekben megadott formula szerint számítottam és a III. táblázat I. a.' oszlopában az ezen diffúziós potenciállal kiigazított elektromotoros erőt tüntettem fel. Az I. c. alatti lánc X n KJO₃/0.1 n KCl határfelületén fellépő diffúziós potenciált a Henderson-formula³⁶ szerint számítottam:

$$E_{d25}^0 = 0.05915 \times \log y$$

$$x = \frac{\Sigma c_2 u_2 - \Sigma c_2 v_2 - \Sigma c_1 u_1 + \Sigma c_1 v_1}{\Sigma n c_2 u_2 + \Sigma n c_2 v_2 - \Sigma n c_1 u_1 - \Sigma n c_1 v_1}$$

$$y = \frac{\Sigma n c_2 u_2 + \Sigma n c_2 v_2}{\Sigma n c_1 u_1 + \Sigma n c_1 v_1}$$

ahol c_1 , c_2 az érintkező oldatok koncentrációja,

u_1 , u_2 és v_1 , v_2 az érintkező oldatok kationjainak és anionjainak mozgékonyága,

n az ionok vegyértéke.

Az így nyert diffúziós potenciállal helyesbített elektromotoros erőket a III. táblázat I. c.' oszlopában tüntettem fel.

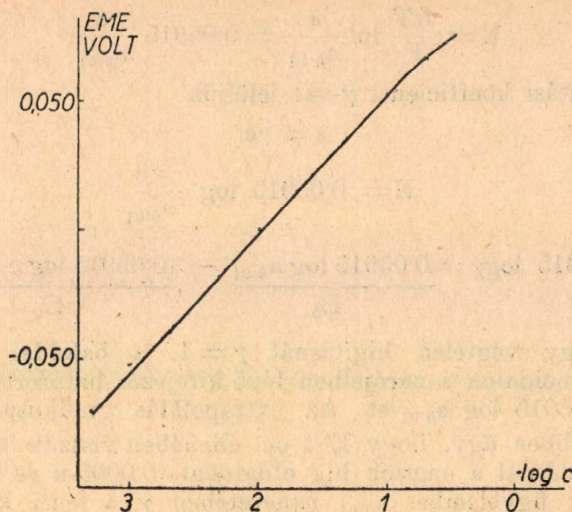
Az I. c.' és I. d. oszlopokban feltüntetett elektromotoros erőknél a Hg/Hg₂(JO₃)₂, 0.01 n KJO₃-elektróddal szemben mért elektromotoros erőt nullának véve és a többi értékeket ehhez viszonyítva, az I. c.' és I. d.' oszlopokban lévő elektromotoros erőket kapjuk, melyek az I. a.' és az I. b. oszlopokban feltüntetett elektromotoros erőknél felelnek meg. Ezen — minden koncentrációnál négy-négy — elektromotoros erők (a III. táblázat I. a.', I. b., I. c.', I. d.' oszlopai) átlagértéke megadja a koncentrációs lánc diffúziós potenciáltól mentes elektromotoros erejét (III. táblázat utolsó oszlopa). Ha pedig ezen elektromotoros erőket koordináta-rendszerben — log c ellenében felvisszük, a nyert pontokon egy görbét fektethetünk át, mely minden koncentrációnál megadja a koncentrációs lánc diffúziós potenciáltól mentes elektromotoros erejét (4. ábra).

³⁶ Z. f. physik. Chem. 59. 118, 1907; 63. 325, 1908. Ostwald—Luther: Phys. Chem. Mess. 488, 1925.

III. táblázat.

$\text{Hg}/\text{Hg}_2(\text{JO}_3)_2$	0·01-n $\text{KJO}_3/\text{X-n KJO}_3$	$\text{Hg}_2(\text{JO}_3)_2/\text{Hg}$	I. a.
$\text{Hg}/\text{Hg}_2(\text{JO}_3)_2$	0·01-n $\text{KJO}_3/3\cdot5\text{-n KCl/X-n KJO}_3$	$\text{Hg}_2(\text{JO}_3)_2/\text{Hg}$	I. b.
$\text{Hg}/\text{Hg}_2(\text{JO}_3)_2$	X-n $\text{KJO}_3/0\cdot1\text{-n KCl}$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$	I. c.
$\text{Hg}/\text{Hg}_2(\text{JO}_3)_2$	X-n $\text{KJO}_3/3\cdot5\text{-n KCl}/0\cdot1\text{-n KCl}$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$	I. d.

Koncentráció mol/lit. (X)	I. a. EME Volt	I. a.' EME Volt	I. b. EME Volt	I. c. EME Volt	I. c.' EME Volt	I. c.'' EME Volt	I. d. EME Volt	I. d.' EME Volt	Átlagérték EME Volt
0·000495	—0·0930	—0·0700	—0·0700	0·2500	0·2521	—0·0712	0·2506	—0·0706	—0·0707
0·001009	—0·0700	—0·0530	—0·0520	0·2313	0·2333	—0·0524	0·2324	—0·0524	—0·0524
0·002080	—0·0520	—0·0401	—0·0405	0·2193	0·2212	—0·0403	0·2195	—0·0395	—0·0401
0·004982	—0·0239	—0·0188	—0·0189	0·1974	0·1995	—0·0186	0·1980	—0·0180	—0·0186
0·01027	—	—	—	0·1784	0·1809	—	0·1800	—	—
0·02003	0·0197	0·0146	0·0145	0·1627	0·1660	0·0149	0·1654	0·0146	0·0146
0·04990	0·0475	0·0356	0·0352	0·1405	0·1454	0·0355	0·1451	0·0349	0·0353
0·1011	0·0695	0·0525	0·0517	0·1221	0·1289	0·0520	0·1286	0·0514	0·0519
0·2003	0·0882	0·0661	0·0645	0·1059	0·1152	0·0657	0·1154	0·0646	0·0652
0·2996	0·0984	0·0733	0·0718	0·0968	0·1079	0·0730	0·1082	0·0718	0·0725



4. ábra.

Ezen $E = f(-\log c)$ görbe a galvánlancok elektromotoros erőit feltüntető pontokon átfektetett kiegyenlített görbének tekinthető és ha az elektromotoros erők átlagértékeit a szükséges helyeken a görbéből leolvasott értékkel helyesbítjük, az aktivitási koeficiensok számításához felhasználható diffúziós potenciáltól mentes elektromotoros erőket kapunk (IV. táblázat).

IV. táblázat.

KJO₃-oldatok aktivitási koeficiensei.

Koncentráció mol/lit.	E kiegyenlített görbéből Volt	$E' =$ $-0.05915 \cdot$ $\log c + E$	E_0 extrapolált határérték	Aktivitási koeficiens γ_e	γ_1	$\gamma_1 - \gamma_e$
(0.0004949)	(-0.0707)	(0.1248)	0.1203	—	—	—
(0.001009)	(-0.0524)	(0.1248)		—	—	—
0.002080	-0.0401	0.1185		0.982	—	—
0.004982	-0.0187	0.1175		0.897	0.924	0.027
0.01027	-0.0012	0.1164		0.859	0.894	0.035
0.02003	0.0145	0.1150		0.814	0.854	0.040
0.04990	0.0353	0.1123		0.732	0.779	0.045
0.1011	0.0508	0.1099		0.667	0.702	0.035
0.2003	0.0652	0.1065		0.584	0.606	0.022
0.2996	0.0725	0.1035		0.520	—	—

Mivel összehasonlító koncentrációnak a 0.01-normál elektrolitoldatot választottam, a Nernst-féle elmélet értelmében, $T = 298^\circ$ hőmérsékleten:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a}{a_{0.01}} = 0.05915 \frac{a}{a_{0.01}}$$

Ha az aktivitási koefficiens γ -val jelöljük

$$a = \gamma c$$

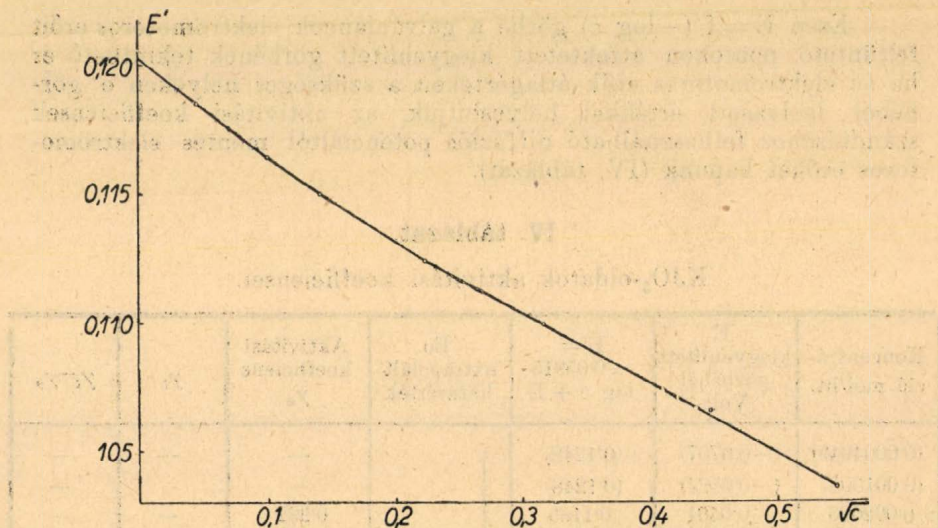
és így

$$E = 0.05915 \log \frac{\gamma c}{a_{0.01}}$$

ahonnan:

$$0.05915 \log \gamma = \underbrace{0.05915 \log a_{0.01}}_{E_0} - \underbrace{(0.05915 \log c - E)}_{E'}$$

Minthogy végtelen hígításnál $\gamma = 1$, a baloldal 0-vá válik, vagyis a jobboldalon a zárójelben lévő kifejezés határértéke $c = 0$ -ra megadja $0.05915 \log a_{0.01}$ -et. Az extrapolálás grafikusan végezhető, a legcélszerűbben úgy, hogy E' -t \sqrt{c} ellenében vesszük fel (5. ábra).³⁷ Az extrapolálásnál a nagyon híg oldatokat (0.0005-n és 0.001-n) már nem vesszük figyelembe. $a_{0.01}$ ismeretében γ a fenti képlettel már kiszámítható.



5. ábra.

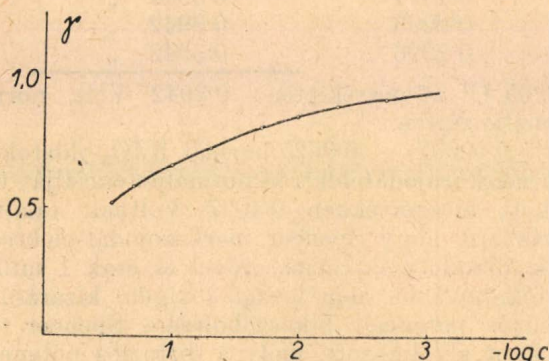
A számításához és az extrapoláláshoz használt adatokat, továbbá a nyert aktivitási koefficienseket a IV. táblázat tünteti fel. A 6. ábrán az aktivitási koefficiensek $-\log c$ függvényeként vannak ábrázolva.

Az eképpen nyert aktivitási koefficienseket összehasonlítva a Rosenfeld és Redlich³⁸ által a KJO_3 -nak fagyáspontcsökkenéséből

³⁷ Lewis-Randall: Thermodynamik, 286. o., 1927.

³⁸ Landolt-Börnstein V. Aufl. 2. Erg. Bd. 2. Teil. 1122, 1931.

számított aktivitási koeficienseivel, azt látjuk, hogy a fagyáspont-csökkenésből számított aktivitási koeficiensek nagyobbak az elektromotoros erőből számított aktivitási koeficienseknél. Rosenfeld és Redlich az általuk számítási alapul vett mérési adatok forrásmunkáit nem közlik és így a méréseim alapján kapott aktivitási koeficienseket az általuk számított értékekkel kritikailag összehasonlítnom nem sikerült.



6. ábra

A merkurojodátelektrod normálpotenciálja.

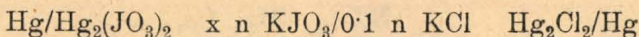
A normálpotenciál (E_n) definíciójának figyelembevételével az elektródpotenciál Nernst-féle egyenlete a következőképp írható:

$$E = E_n + \frac{RT}{nF} \ln \gamma c$$

ill. jelen esetben

$$E = E_n + 0.05915 \log \gamma c$$

E értékét a



lánc diffúziós potenciáltól mentes elektromotoros erejének és a 0.1-n kalomelelektrod norm. hidrogénelektrodra vonatkoztatott potenciáljának összege adja meg. A felírt galvánlánc elektromotoros erejéül nem a III. táblázat I. c' és I. d. oszlopában lévő értékeket vettem, hanem az értékek közül a 0.01-n KJO₃-oldattal talált elektromotoros erő középértékéből (0.1804 Volt) levonva a kiegyenlített görbéből nyert elektromos erőket (IV. táblázat), kaptam a szóbanlévő galvánlánc oly elektromotoros erejét, mely az I. a., I. b., I. c. és I. d. alatt jelölt láncok méréséből eredő középértéknek tekintendő. A 0.1-norm. kalomelelektrod potenciálját *M. Randall* és *L. E. Young*³⁹ levegő kizárásával végzett mérései alapján 0.3341 Voltnak vettem fel. Ezen értékekből és a IV. táblázatban feltüntetett aktivitási koeficiensekből számítva a merkurojodátelektrod normálpotenciálja az egyes koncentrációknál mért e. m. e.-kből a következőnek adódott:

³⁹ J. Am. Chem. Soc. 50, 989, 1928.

Koncentráció mol/lit.	Normálpotenciál:
0·002080	0·3942 Volt
0·004982	0·3941 "
0·01027	0·3942 "
0·02003	0·3942 "
0·04990	0·3942 "
0·1011	0·3944 "
0·2003	0·3942 "
0·2996	0·3942 "

Átlag 25 ± 0.05 C° hőmérsékleten: 0·3942 Volt, normál hidrogén-elektrodra vonatkoztatva.

Spencer⁴⁰ 0·00097 — 0·0625-normál KJO_3 -oldatokat alkalmazva elektrolitül, a merkurojodátelektrod normálpotenciálját 0·4010—0·4049 Volt közöttinek, átlagértékben 0·4027 Voltnak találta. Az eltérés azzal magyarázható, hogy Spencer merkurojodát-elektrodjai csak 24 órán át bírtak állandó elektromos erővel és csak 1 millivoltra voltak reprodukálhatók, továbbá nem levegő (oxigén) kizárásával készültek, végül a diffúziós potenciál kiküszöbölésére Spencer tömény ammóniumnitrát-oldatot alkalmazott, mely a diffúziós potenciál kiküszöbölésére méréseim szerint a káliumkloridnál kevésbé alkalmas (II. táblázat).

A merkurojodát oldékonysági szorzata.

A $\text{Hg}/\text{Hg}_2(\text{JO}_3)_2$ X-n $\text{KJO}_3/0.1\text{-n KCl}$ $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$

lánc diffúziós potenciáltól mentes elektromotoros erejéből (III. táblázat I. c.' és I. d. oszlopainak középértéke), a merkurojodátelektroddal végzett mérések eredményeiből számított aktivitási koefficiensek (IV. táblázat) felhasználásával, számítottam a $\text{Hg}_2(\text{JO}_3)_2$ oldékonysági szorzatát. A felírt galvánlánc elektromotoros erejét ugyanis a két oldat merkuroionaktivitása szabja meg:

$$E = \frac{RT}{nF} \lg \frac{[\text{Hg}_2^{++}]_{\text{JO}_3}}{[\text{Hg}_2^{++}]_{\text{Cl}}}$$

A merkuroklorid oldékonysági szorzatából⁴¹

$$[\text{Hg}_2^{++}] = \frac{1.15 \cdot 10^{-18}}{[\text{Cl}']^2}$$

illetőleg 0·1-n KCl esetében, minthogy ennek aktivitási koefficiense 0·1-n oldatban 0·79:

$$[\text{Hg}_2^{++}] = \frac{1.15 \cdot 10^{-18}}{(0.79)^2} = 1.84 \cdot 10^{-18}$$

Másrészt, ha a merkurojodát oldékonysági szorzatát K-val jelöljük

$$[\text{Hg}_2^{++}] = \frac{K}{(\gamma c)^2}$$

⁴⁰ loc. cit.

⁴¹ Zeitschr. Elch. 35. 836, 1929.

A nyert értékek behelyettesítésével 25 C° hőmérsékleten

$$E = \frac{0.05915}{2} [\log K - \log (\gamma c)^2 - \log 1.84 \cdot 10^{-16}]$$

ahonnan E, γ és c ismeretében az oldékonysági szorzat kiszámítható.

A felírt galvánlánc diffúziós potenciáltól mentes elektromotoros erejét (E) minden koncentrációnál megkapjuk, ha a III. táblázat utolsó oszlopát sorra levonjuk a III. táblázat I. c. és I. d. oszlopai-ban feltüntetett, a 0.1-n káliumjodáttal szemben mért elektromotoros erők középértékéből, 0.1804-ből. Az így nyert elektromotoros erő a koncentrációs láncnál mért elektromotoros erőket is magában foglalja, azaz az E átlagértékének megállapításánál a koncentrációs láncban mért értékeket is tekintetbe vettük, mely körülmény növeli az elektro-motoros erő értékének pontosságát. Az egyes koncentrációknál az oldékonysági szorzat a következőnek adódott:

c mol/lit.	γ	E Volt	K $\cdot 10^{14}$
4.95 $\cdot 10^{-4}$	1	0.2511	(1.39)
1.009 $\cdot 10^{-3}$	1	0.2328	(1.39)
2.080 $\cdot 10^{-3}$	0.932	0.2205	1.97
4.982 $\cdot 10^{-3}$	0.897	0.1990	1.97
1.027 $\cdot 10^{-2}$	0.859	0.1804	1.80
2.003 $\cdot 10^{-2}$	0.814	0.1658	1.97
4.990 $\cdot 10^{-2}$	0.732	0.1451	1.98
1.011 $\cdot 10^{-1}$	0.667	0.1285	1.85
2.003 $\cdot 10^{-1}$	0.584	0.1152	1.98
2.996 $\cdot 10^{-1}$	0.520	0.1079	1.99

Középértékben 25 ± 0.05 C° hőmérsékleten: $K = 1.94 \cdot 10^{-14}$

A. E. Brodsky⁴² Spencer⁴³ mérési eredményeiből számította a merkurojodát oldékonysági szorzatát és azt 25 C° hőmérsékleten $1.3 \cdot 10^{-18}$ értékűnek adja meg. Az eltérés Spencernek eltérő poten-ciál értékeiben és a merkurojodát normálpotenciáljának tárgyalásá-nál már említett mérési bizonytalanságaiban leli magyarázatát. G. Spacu és P. Spacu⁴⁴ analitikai úton határozták meg a merkurojodát oldékonysági szorzatát és 15.5 C° hőmérsékleten $3.4 \cdot 10^{-18}$ értékűnek találták. Eljárásuk a következő volt: 0.15 — 0.17 g merkurojodátot 20 cm³ vízzel szobahőmérsékleten 1/2 — 2 órán át rázattak, majd a leszűrt oldat 10 cm³-éhez 0.1 g káliumjodidot és 0.5 cm³ 2 n sósavat adtak és keményítőoldatot alkalmazva indikátorul 0.01 n Na₂S₂O₃-oldattal megtitrálták. Az eredményből számították a molekuláris oldékonyságot (mol g/liter) és ezzel az oldékonysági szorzatot, kiin-dulva abból a feltevésből, hogy a Hg₂(JO₃)₂ teljesen Hg₂²⁺ és 2 JO₃⁻ ionokra disszociál. Mindezek figyelembevételével az elektromotoros erő méréseiből általam a merkurojodátra nyert $K = 1.94 \cdot 10^{-14}$ oldé-konysági szorzat a legmegbízhatóbbnak mutatkozik.

⁴² Z. Elch. 35. 837, 1929.

⁴³ loc. cit.

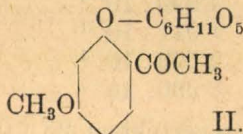
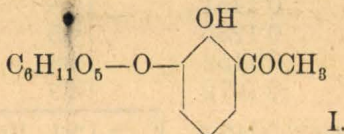
⁴⁴ Z. f. anal. Chem. 96. 33, 1934.

A rezacetofenon glükozidjainak szintézise.¹

Mauthner Nándor-tól.

Érk. 1942. X. 29.

Az aromás oxiketonok glükozidjai igen elterjedtek a növényvilágban. Első szintétikus képviselőjüket, a piceint² a jegenyefenyő (*Pinus picea*) glükozidját már régebben előállítottam. E glükozidet a Michael-féle glükozidszintézis egy módosítása után állítottam elő, miszerint a kondenzációt acetonos lúgos közegben végeztem. Azóta még számos más oxiketonglükózid³ szintézisét eszközöltem ezen eljárás szerint. Az o. állásban helyettesített fenolos hidroxilgyökök esetében azonban a termelés nagyon rossz volt, vagy a reakció teljesen kimaradt. A rezacetofenon glükozidjának szintézisére ezért az utolsó években⁴ sikerrel használt ezüstoxid-kinolinos eljárást alkalmaztam. A rezacetofenon kondenzációjánál acetobromglükózzal kinolinos közegben ezüstoxid jelenlétében a tetraacetilglükorezacetofenon képződött. Csak egy glükóz lépett be a rezacetofenonba, mert a tetraacetilglükózid vízben oldhatatlan, igen könnyen oldódik hideg egész híg nátronlúgban is és így egy szabad hidroxilgyököt kell tartalmaznia. A glükóz valószínűleg a 9-es hidroxilgyökhöz kapcsolódott, analógia, a rezacetofenonnak dimetilszulfáttal való metilezése alapján. A tetraacetilglükózid elszappanosítása útján hideg báritvízzel a glükorezacetofenont (I.) nyertem. Nem tartom feleslegesnek megemlíteni, hogy ez



az első szintétikus glükozidszármazéka egy dioxibenzoketonnak. Több évvel ezelőtt *G. Péron*⁵ kimutatta, hogy a fatermetű bazsarózsában (*Paeonia arborea*) egy glükózid fordul elő, mely hidroliziskor d-glükózra és paeonolra (rezacetofenonmonometiléter) bomlik. A glükózid elkülönítése nem sikerült neki. Az aglükon szintézise céljából rezacetfenont egy molekula dimetilszulfáttal metileztem, miáltal csak egy metilgyök lépett be az acetogyökhöz para állásban levő hidroxilgyökbe és paeonol képződött. A paeonolt kinolinos közegben ezüstoxid segítségével kondenzáltam acetobromglükózzal és így a tetraacetilglükopaeonolt nyertem. Az acetilszármazék elszappanosításakor híg báritvízzel glükopaeonol (II.) képződött. E glükózid igen könnyen oldódik nemcsak vízben, hanem a szerves oldószerekben is és csak egész tömény oldatból kristályosíthattam. Miután a szintétikus termék tulajdonságai immár ismereteseek, így ez a természetes glükózid elkülönítését igen meg fogja könnyíteni.

¹ A Pázmány Péter Tudományegyetem általános kémiai intézetében készült dolgozat.

² Journ. für prakt. Chemie 88, 764 (1913).

³ Journ. für prakt. Chemie 110, 123 (1925); 124, 312 (1930).

⁴ Journ. für prakt. Chemie 152, 20 (1939).

⁵ Journ. Pharm. Chim. (7) 3, 238.

Kísérleti rész.

Tetraacetyl-glükorezacetofenon.

Nencki és Sieber⁶ adatai a rezacetofenon előállítására vonatkozólag teljesen elégtelenek, mert adataiknak pontos betartása mellett 50 g rezorcinnál csak 0·5 g rezacetofenont (nyerstermék) nyertem. Az alábbi módon jobb termelést érünk el, amely azonban még mindig nem jó.

50 g rezorcint, 75 g jégecetot és 75 g megömlesztett cinkkloridot 3 óra hosszat 145–150 C°-ra hevítünk. Ezután a reakcióelegyet sok 10%-os sósavba öntjük és másnapig állni hagyjuk. A kiváltott ketont leszűrjük, híg sósavval sokszor kimossuk és 200 cm³ 10%-os sósavból átkristályosítjuk, miközben csontszénnel szintelenítjük. Termelés 3·5 g. Olvadáspont 142 C°.

2 g jól kiszáritott rezacetofenont, 4·9 g acetobrómglikózt 10 cm³ száraz kinolinban oldunk és 1·7 g száraz aktív ezüstoxidot adunk hozzá. A reakcióelegyet üvegpálcával 1/4 óra hosszat keverjük, miközben a reakciósedényt hideg vízzel jól hűtjük. Ezután a reakcióelegyet egy órára exsikkátorba helyezzük. A reakcióelegyet 60 cm³ jégecettel elegyítjük, jól összekeverjük és kétszer 750 cm³ vízbe szűrjük. Ezután a redős szűrőt 20 cm³ jégecettel kimossuk. A reakcióelegyet másnapig állni hagyjuk, ezután szűrjük és vízzel jól kimossuk. Az acetyl származékot alkoholban oldjuk és miközben óvatosan vizet csepegtetünk belé, kikristályosodik. Még háromszor kristályosítjuk át alkoholból és csontszénnel szintelenítjük. Termelés 0·7 g.

4·629 mg anyag adott 9·310 mg CO₂-t és 1·556 mg H₂O-t.

A C₂₂H₂₆O₁₂ képlet alapján a számított értékek: C = 54·77%, H = 3·98%.

Kísérletileg talált értékek: C = 54·84%, H = 3·74%.

A tetraacetylglükorezacetofenon szintelen tűkben kristályosodik, amelyek 131–132 C°-on olvadnak.

Glükorezacetofenon.

2 g finomra porított tetraacetylglükorezacetofenont 9 g báriumhidroxidból és 150 cm³ vízből készített oldattal 19 óra hosszat erősen összerázunk. Ezután a báriumhidroxidot kétórán szén-savbevezetéssel kicsapjuk, a báriumkarbonátot leszűrjük és vízzel jól kimossuk. Az átszűrt folyadékot vákuumban 40 C°-on 80 cm³-re bepároljuk. Az oldat kihülésekor a glükozid kikristályosodik. Az oldat további bepárolgatásakor még egy második részlet kristályosodik ki. Termelés 1·1 g. A glükozid további tisztítása céljából a terméket meleg vízből kristályosítjuk át, miközben csontszénnel szintelenítjük. A glükorezacetofenon szintelen tűkben válik ki, amelyek 201–202 C°-on olvadnak.

4·446 mg anyag adott 8·706 mg CO₂-t és 2·252 mg H₂O-t.

A C₁₄H₁₈C₈ képlet alapján a számított értékek: C = 53·50%, H = 5·73%.

Kísérletileg talált értékek: C = 53·39%, H = 5·62%.

A glükozid könnyen oldódik alkoholban, ellenben éterben és kloroformban oldhatatlan. A glükozid vizes és alkoholos oldatát vas-klorid vérvörös színre festi.

⁶ Journ. für prakt. Chemie 23, 151, 583 (1881).

Tetraacetylglükopaeonol.

A paeonol előállítására 23 g rezacetofenont 12 g nátriumhidroxidból és 120 cm³ vízből készített oldatban oldunk és 28·5 cm³ dimetilszulfáttal 25 percig külső vízzel való hűtés közben összerázunk. A reakcióelegyet megsavanyítjuk és vízgőzzel desztilláljuk. Az átmenő paeonolt és kevés dimetilrezacetofenont akképp választjuk el, hogy lúgot adunk hozzá és éterrel kivonjuk a dimetilszármazékot. A lúgos oldatot megsavanyítjuk és éterrel kivonjuk. A paeonolt további tisztítása céljából híg alkoholból kristályosítjuk át. Termelés 5·1 g. Olvadáspont 48–49 C°.

3 g paenolt, 7·4 g acetobrómglikózt 10 cm³ száraz kinolinban oldunk, 2·6 g száraz ezüstoxidot adunk hozzá és félóra hosszat üvegpálcával keverjük, miközben az edényt hideg vízzel kívülről hűtjük. A termékhez ezután 60 cm³ jégecetet adunk, jól összekeverjük és két redős szűrőn kétszer 750 cm³ vízbe szűrjük, miáltal az acetyl-származék kiválik. Ezután mindegyik szűrőt 20 cm³ jégecettel kimossuk. A reakcióterméket másnapig állni hagyjuk, azután szűrjük és vízzel kimossuk. Az acetyl-származékot meleg alkoholban oldjuk, az ezüstvegyületeket leszűrjük. Az oldat lehűlésekor az acetyl-származék kiváltott. Termelés 3·7 g. A vegyületet további tisztítás céljából alkoholból kristályosítjuk át és csontszénnel színtelenítjük. A tetraacetylglükopaeonol színtelen tűkben válik ki.

2·913 mg anyag adott 6·790 mg CO₂-t és 1·494 mg H₂O-t.

A C₂₃H₂₈O₁₃ képlet alapján a számított értékek: C = 55·64%
H = 5·64%.

Kísérletileg talált értékek: C = 55·74%, H = 5·69%.

Glükopaeonol.

2 g finomra porított tetraacetylglükopaeonolt 150 cm³ 6%-os báriumhidroxidoldattal 15 óra hosszat rázógépen közönséges hőmérsékleten összerázunk. A báriumot ezután szénssavval kicsapjuk, a báriumkarbonátot leszűrjük és vízzel jól kimossuk. Az átszűrt folyadékot vákuumban 40 C°-on kis térfogatra bepárooljuk és vákuumexsikkátorban kénsav felett beszárítjuk. A száraz terméket porítjuk és ecetsav-etilészterrel kivonjuk. A bepárologtatott oldatból a glükozid kikristályosodott. Termelés 1·1 g. A glükozidot további tisztítás céljából metil-alkoholból kristályosítjuk át, miközben csontszénnel színtelenítjük.

4·731 mg anyag adott 9·494 mg CO₂-t és 2·513 mg H₂O-t.

A C₁₅H₂₀O₈ képlet alapján a számított értékek: C = 54·87%
H = 6·09%.

Kísérletileg talált értékek: C = 54·72%, H = 5·89%.

A glükozid színtelen tűkben kristályosodik, amelyek 82–83 C°-on olvadnak.

Die Synthese der Glucoside des Resacetophenons.

Die Glucoside der aromatischen Oxyketone sind sehr verbreitet im Pflanzenreiche. Als ihren ersten synthetischen Vertreter stellte ich vor vielen Jahren das Picein, das Glucosid der Edeltanne (*Pinus Picea*) dar. Ich gewann diese Verbindung mittels einer Modifikation der Michaelschen Glucosidsynthese, indem die Kondensation des p. Oxyacetophenons mit Acetobromglucose in alkalisch aceto-

nischer Lösung ausgeführt wurde. Seitdem gewann ich viele andere Oxyketon-glucoside nach diesem Verfahren. Es zeigte sich aber, dass bei o. substituierten Hydroxylgruppen die Ausbeuten schlecht waren, oder die Reaktion ganz ausblieb. Zur Synthese des Glucosids des Resacetophenons benutzte ich deshalb das in den letzten Jahren oft mit Erfolg verwendete Silberoxyd-Chinolinverfahren. Bei der Kondensation des Resacetophenons mit Acetobromglucose in Chinolin mittels Silberoxyd entstand das Tetraacetylglucoseresacetophenon. Es trat nur ein Glucose-rest ins Resacetophenon ein, denn das Tetraacetylderivat ist unlöslich in Wasser und löst sich in ganz verd. Natronlauge auf, muss hiernach eine freie Hydroxylgruppe enthalten. Die Haftstelle des Glucoserestes ist wahrscheinlich bei der 4-er Hydroxylgruppe nach der Analogie der Methylierung des Resacetophenons mittels Dimethylsulfat. Durch Verseifung des Tetraacetylderivates mittels kalter verd. Barytlauge gewann ich das Glucoseresacetophenon. Ich halte es nicht für überflüssig, zu bemerken, dass dies das erste synthetische Glucosid eines Benzoldioxyketons ist. Vor einigen Jahren stellte *G. Peron* fest, dass in der Pfingstrose (*Paeonia arborea*) ein Glucosid vorkommt, das bei der Spaltung in Paeonol (Resacetophenonmonomethyläther) und d-Glucose zerfällt. Die Isolierung des d-Glucosids gelang ihm nicht. Zur Darstellung des Aglykons methylierte ich Resacetophenon in alkalischer Lösung mit 1 Mol. Dimethylsulfat, es trat nur zur Acetogruppe in Parastellung befindlichen Hydroxylgruppe das Methylradikal ein, es entstand Paeonol. Das Paeonol wurde mit Acetobromglucose in Chinolinlösung mit Silberoxyd kondensiert und lieferte das Tetraacetylglucopaeonol. Bei der Verseifung des Tetraacetylglucosids mittels kalter verd. Barytlauge entstand daraus das Glucopaeonol. Die Verbindung ist sehr leicht löslich, auch in den organischen Solventien, ist nur aus ganz konz. Lösungen zu krystallisieren. Da die Eigenschaften des synthetischen Produktes nunmehr bekannt sind, so wird dies die Isolierung des natürlichen Glucosids sehr erleichtern. [Erschienen im Journ. für prakt. Chemie 160, 33 (1942).]

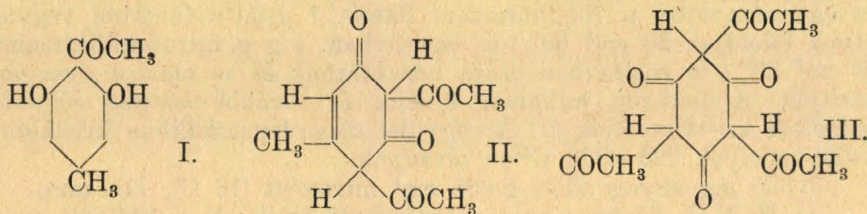
F. Mauthner.

Az acylgyök vándorlása az orcinnél.¹

Mauthner Nándor-tól.

Érk. 1942. X. 29.

Az acylgyök vándorlásának tanulmányozása a fenoloknál² egy fontos új módszert eredményezett, mert ezáltal számos aromás oxiketon könnyen hozzáférhetővé vált, szintúgy több, más úton elő nem állítható oxiketon vált ismeretessé. Egnéhány év előtt egy rendszeres vizsgálatomat³ tettem közzé az acylgyök vándorlásának a két-, három- és négyértékű fenoloknál. Most szintézis céljaira elő akartam állítani a más úton igen nehezen hozzáférhető *Rasinski*-féle p. orcacetofenont (I.) az acylgyök vándorlásának módszerével diacetylorcinnél. Ha aluminium-



¹ A Pázmány Péter Tudományegyetem általános kémiai intézetében készült dolgozat.

² *Fries* und *Funck*, Ber. **41**, 427 (1908); *Rosenmund* und *Schnur*, Ann. Chem. **460**, 56 (1928); *Rosenmund* und *Lofert*, Ber. **61**, 601 (1928).

³ Journ. für prakt. Chemie **136**, 205 (1933); **139**, 293 (1934); **147**, 289 (1937).

kloridot hagyunk diacetylorcina nitrobenzolos oldatban hatni, úgy a p. orcacetofenon (I.) csak igen kis mennyiségben képződik. A p. orcacetofenon újbóli vizsgálatánál egy érdekes kivételt észleltem a V. Meyer-féle szabály alól, amennyiben ezen két o. helyettesítéssel bíró keton egész simán p. nitrofenilhidrazont létesít.

Egynéhány év előtt mint e szabály alóli kivételeket ismertettem a dimetil- γ -resorcylsav⁴ könnyű észterifikációját, szintúgy a tetrametoxibenzaldehid⁵ sima hidrazonképzését. A diacetylorcina atomáthelyezkedésénél mint főreakcióstermék a diketodiacetylmetiltetrahidrobenzol (II.) képződik. Így az atomáthelyezkedés egész analóg megy végbe, mint azt egynéhány év előtt a triacetylfloroglucinnál megállapítottam, ahol e vegyület triacetotriketohexametilenné⁶ alakul át. A diacetylorcinnak közönséges hőmérsékleten egy tetrahidrobenzollá való átalakulása által így az orcina tautomériájának kísérleti bizonyítékát szolgáltattam.

Kísérleti rész.

A diacetylorcina előállítására 20 g orcint 40 cm³ acetylkloriddal visszafolyóhűtővel egy órán át hevítünk vízfürdőn. Ezután a terméket vákuumban desztilláljuk, miközben az acetyl származék 12 mm nyomás alatt 159–160 C°-on mint színtelen olaj desztillál át. 21 g diacetyl-orcint 100 g száraz nitrobenzolban oldunk és jéggel való hűtés közben félóra alatt 12 g porított alumíniumkloridot adunk hozzá. A reakcióstermék higanyzárral látjuk el és 24 óra hosszat közönséges hőmérsékleten állni hagyjuk. Ezután a reakcióelegyet jégre öntjük, sósavval megsavanyítjuk és félóra hosszat vízfürdőn hevítjük. A reakcióelegyet 8 óra hosszat vízgőzzel desztilláljuk, miközben előbb a nitrobenzol-, majd a tetrahidrobenzolszármazék megy át. Ez utóbbi terméket további tisztítás céljából alkoholból kristályosítjuk át. A diketodiacetylmetiltetrahidrobenzol színtelen tűkben válik ki, amelyek 93–94 C°-on olvadnak.

4·648 mg anyag adott 10·415 mg CO₂-t és 2·612 mg H₂O-t.

Kísérletileg talált értékek: C = 61·10%, H = 6·24%.

A C₁₁H₁₂O₄ képlet alapján a számított értékek: C = 61·22%, H = 6·12%.

A vegyület vízben oldhatatlan, ellenben könnyen oldódik alkoholban. Alkoholos oldatát a vasklorid vérvörös színűre festi. A vegyület egy mononitro p. fenilhidrazont létesít. 1 g-ját a fentebbi vegyületnek feloldjuk 20 cm³ 50%-os ecetsavban, 1 g p. nitrofenilhidrazint 20 cm³ 50%-os ecetsavban oldva hozzáöntünk és az oldatot gyengén hevítjük. A hidrazon mihamar kiválik és további tisztítás céljából benzolból kristályosítjuk át. A vegyület sárga lapocskákban kristályosodik, amelyek 225–226 C°-on olvadnak.

5·900 mg anyag adott 0·665 cm³ nitrogént (16 C°, 716 mm).

C₁₂H₁₇N₃O₅ képlet alapján a számított érték: N = 12·24%.

Kísérletileg talált érték: N = 12·37%.

⁴ Journ. für prakt. Chemie **121**, 259 (1929).

⁵ Journ. für prakt. Chemie **147**, 287 (1937).

⁶ Loc. cit.

A desztillációs lombikban a kihüléskor kiváló-terméket leszűrjük és kétszer benzolból kristályosítjuk át, miközben csontszénnel színtelenítjük. Olvadáspont $147-148^{\circ}\text{C}$.⁷ Termelés 0.3 g.

A p. nitrofenilhidrazont a következőképen állítjuk elő: 0.2 g ketont 10 cm^3 10%-os ecetsavban oldunk és 0.2 g p. nitrofenilhidrazin ecetsavas (10 cm^3 50%-os) oldatával elegyítjük, majd az oldatot gyengén hevítjük, miközben a hidrazon kiválik. A vegyület sárga tűkben kristályosodik, amelyek bomlás közben $257-258^{\circ}\text{C}$ -on olvadnak.

0.1933 g anyag adott 26.0 nitrogént (18°C , 761 mm).

A $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4$ képlet alapján a számított érték: $\text{N} = 15.63\%$.

Kísérletileg talált érték: $\text{N} = 15.78\%$.

A desztillációs lombiknak a fenti ketonról leszűrt tartalmát éterrel kivonjuk és az éteres oldatot nátriumsulfáttal szárítjuk. Az étert ledesztilláljuk és az olajszerű maradékot vákuumban desztilláljuk, miközben 12 mm nyomás alatt $163-164^{\circ}\text{C}$ -on egy szintelen olaj desztillál át, amely mihamar megdermed. A vegyületet kétszer benzolból kristályosítjuk át. A termék szintelen tűkben válik ki, amelyek $55-56^{\circ}\text{C}$ -on olvadnak. Termelés 1.1 g. A vegyület nem reagál p. nitrofenilhidrazinnal és a következő összetételt mutatta:

4.610 mg anyag adott 10.845 mg CO_2 -t és 2.880 mg H_2O -t.

$\text{C} = 64.15\%$, $\text{H} = 6.98\%$.

⁸ *Rasinski*, M. Nencki's Opera omnia Band I, 678.

Über die Wanderung der Acylgruppe beim Orcin.

Die Untersuchung der Wanderung der Acylgruppe bei den Phenolen brachte präparativ eine wichtige Methode, da dadurch viele Oxyketone leicht zugänglich wurden, anderseits viele neue Oxyketone nur auf diesem Wege dargestellt werden konnten. Vor einiger Zeit veröffentlichte ich in diesem Journal eine systematische Untersuchung der Wanderung der Acylgruppe bei den 2-, 3- und 4-wertigen Phenolen. Ich wollte jetzt für synthetische Zwecke das auf anderem Wege sehr schwer zugängliche p-Orcacetophenon von *Rasinski* aus dem Diacetyl Orcin nach der Acylwanderungsmethode darstellen. Hierbei zeigte sich, dass Diacetyl Orcin durch Einwirkung von Aluminiumchlorid in nitrobenzolischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nur in kleiner Menge in das p-Orcacetophenon umgelagert wird. Bei der erneuten Untersuchung dieser Verbindung fand ich einen interessanten Ausnahmefall von der *V. Meyer*'schen Regel, indem dieser zwei o. ständige Substituenten enthaltende Keton glatt ein p. Nitrophenylhydrazon liefert. Vor einigen Jahren fand ich als Ausnahmefälle von dieser Regel die leichte Esterifizierbarkeit der Dimethyl- γ -resorcyssäure und die Hydrazonbildung des Tetramethoxybenzaldehyds. Als Hauptreaktionsprodukt bei der Umlagerung des Diacetyl Orcins entstand das Diketodiacetylmethyl-tetrahydrobenzol. Die Umlagerung erfolgt hier nach ganz analog, wie ich beim Triacetylphloroglucin fand, wo die Bildung des Triacetotriketo-hexamethylens erfolgt. Die Umlagerung des Diacetyl Orcins in obiges Tetrahydrobenzolderivat ist ein experimenteller Beweis der Tautomerie des Orcins. [Erschienen im Journal für prakt. Chemie 160, 38 (1942).]

F. Mauthner.

A karbamid és formaldehid addíciós és kondenzációs termékei.

(A Műegyetem Textil-kémiai Intézetéből.)

Csűrös Zoltán és Zalay Endré-től.

Érk. 1942. XI. 3.

Karbamid és formaldehid egymással való reakciója a körülményektől függően különbözőképpen játszódhat le. A körülmények közül elsősorban a közeg pH-ja befolyásolja a reakciót. A második fontos tényező a reakcióban szereplő anyagoknak egymáshoz való aránya. Végül a reakciót befolyásolhatjuk hővel és nyomással.

A lúgos közegben való kondenzációt először *Goldschmidt*¹ tanulmányozta. Az elkülönített amorf anyagot *dimetilol-karbamid*nak nevezte. A vegyület vízben melegítve részlegesen elbomlott, illetőleg tovább kondenzált.

Einhorn és *Hamburger*² egy újabb előállítást ismertettek, melyben a lúgosítás báriumhidroxiddal történik. Egy-egy grammolekulasúly karbamidból és formaldehidből *monometilol-karbamid*ot is előállítottak.

Monometilol- és dimetilol-karbamid előállítását még leírják *Dixon*,³ *de Chesne*,⁴ *Hodgins* és *Hovey*,⁵ valamint néhány szabadelom,⁶ de minden lényeges változtatás nélkül.

Savas közegben a reakció sokkal hevesebb. Eléggé savas közegben a reakció pillanatok alatt erős felmelegedéssel megy végbe és teljesen oldhatatlan, amorf por képződik. *Lüdy*⁷ és *Hemmelmayer*⁸ szerint a termék gyűrűs szerkezetű, míg *Hölzer*⁹ szerint metilén karbamid keletkezik. *Goldschmidt*¹⁰ sósavas karbamid oldathoz feleslegben adott formaldehidet. A kivált termékre a $C_5H_{10}N_4O_3$ képletet találta. *Dixon* szerint egy mol karbamidra egy molnál kevesebb formaldehiddel metilén-karbamid képződik, több formaldehiddel a *Goldschmidt*-féle termék, metilol-di-(metilén-karbamid) képződik, de képződhet a metilén-karbamid dimerje is. Négy mol formaldehid hatására $C_5H_{12}O_4N_4$ összetételű termék képződik. Több, például 11 mol formaldehid esetén kiválás már nem észlelhető. Metilolkarbamid és dimetilolkarbamid oldatainak megsavanyításakor *Dixon* a fentiekhez hasonló termékeket kapott.

Scheibler és munkatársai¹¹ szerint a savas kondenzációban a metilén-karbamidnak háromszoros és tizenkétszeres polimerje kép-

¹ *Goldschmidt*: Chem. Ztg. 1897, 460.

² *Einhorn* és *Hamburger*: Ber. **41**, 24 (1908).

³ *Dixon*: J. Chem. Soc. **113**, 358 (1918).

⁴ *de Chesne*: Koll. Beih. **36**, 385 (1932).

⁵ *Hodgins* és *Hovey*: Ind. Eng. Chem. **31**, 673 (1939).

⁶ Ném. Szab. 97164; Friedl. **5**, 721 (1901).; Ném. Szab. 504863; Friedl. **16**, 274 (1931).; Ném. Szab. 519322; Chem. Zbl. **1928. II.**, 1383.

⁷ *Lüdy*: Monatsh. **10**, 297.

⁸ *Hemmelmayer*: Monatsh. **12**, 94.

⁹ *Hölzer*: Ber. **17**, 659 (1884).

¹⁰ *Goldschmidt*: Ber. **29**, 2438 (1896).

¹¹ *Scheibler*: Z. Angew. Chem. **41**, 1305 (1928).

zódhat, illetőleg ezeknek 1 mol vízzel való vegyületei. Telítetlen kötést a polimer végén nem sikerült kimutatnia, mert a hidrogénezés eredménytelen maradt. Előállított ugyan brómozott vegyületeket, de ezek igen bomlékonyak voltak.

Walter¹² szerint erősen savas közegben metilol-di-(metilén karbamid) képződik, mégpedig a dimetilol karbamid dimer alakján keresztül, formaldehid lehasadás által. A képződött metilol-di-(metilén karbamid) (Goldschmidt-féle termék) vízben oldhatatlan és tovább reagálni nem képes. Gyengén savas közegben ellenben formaldehid nem hasad le és a reakció tovább haladhat egészen a gyantaképződésig. Walter az ömledékek víz és formaldehid leadását is vizsgálta. Amikor a dimetilol karbamid ömledékét megsavanyította, azt tapasztalta, hogy a sav nemcsak a víz, de a formaldehid lehasadását is katalizálja. Ebből azt következtette, hogy a kezdeti termékek összekapcsolódása víz és formaldehid lehasadással jár. Ezt a feltevést a vizes oldatokra is átvitte, de elgondolása nem teljesen helytálló.

Kadowaki¹³ metilén-dikarbamidot állított elő egy mol formaldehid- és nyolc mol karbamidból, sav jelenlétében. Ebből trimetiléntetrakarbamidot és pentametilén-hexakarbamidot állított elő. de Chesne¹⁴ dimetilol karbamid és monometilol karbamid különböző koncentrációjú oldatait savval kezelte. Szerinte a képződött termékek valószínűleg különböző polimerek keverékei, nitrogéntartalmuk pedig a kísérleti körülményektől függően 28.4–38.8% között váltakozik.

A tulajdonképeni *gyanta képződése* gyengén savas közegben megy végbe, de végbemehet semleges vagy lúgos közegben is. Scheibler, Trostler és Scholz¹⁵ szerint kis molekulásúlyú, nyílt láncú vegyületek mellékegyértékekkel kapcsolódva, mint asszociációs, vagyis micellás szerkezetű kolloidok képezik a karbamid-formaldehid gyantát. de Chesne szerint a képződött alapvegyületek kondenzációval létesülnek és ezek a telítetlen alapvegyületek, a különböző metilén-karbamidok, keletkezésük pillanatában tovább kondenzálnak. Asszociációs, micella szerkezetű kolloidok képződnek ezen az úton. Redfarn¹⁶ szerint polimerizáció nem lehetséges. Ezt a saját kísérleteink is igazolják. Ellis¹⁷ a gyantaképződés elméletét tárgyalva azt állítja, hogy két karbamid három formaldehiddel reagál, miközben metilol-karbamid-4-ketohexahidro-triazin keletkezik. Az alpmolekula metilol-csoportja révén tovább reagál és így láncszerű polimer keletkezik. Dixon¹⁸ szerint a sav először a katalitikus reakció folyamán a metilol-vegyületet átalakítja, majd ismét visszaalakul szabad savvá.

Walter¹⁹ egyik közleményében a polikondenzáció kérdését tárgyalja és az alábbi szerkezetet tartja valószínűnek, de megjegyzi, hogy a gyanta lehet három dimenziós is.

¹² Walter : Koll. Beih. **34**, 163 (1932); **40**, 158 (1934).

¹³ Kadowaki : Bull. Chem. Soc. Japan **11**, 248 (1936).

¹⁴ de Chesne : Koll. Beih. **36**, 385 (1932).

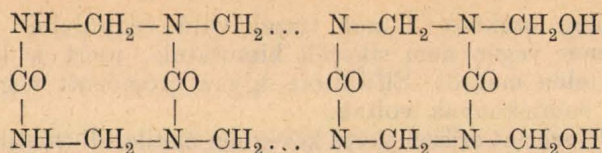
¹⁵ Scheibler : Z. Angew. Chem. **41**, 1305 (1928).

¹⁶ Redfarn : Brit. Plastics **5**, 238 (1933).

¹⁷ Ellis : Amerikai Szab. 2,115.550.

¹⁸ Dixon : J. Chem. Soc. **113**, 358 (1918).

¹⁹ Walter : Koll. Beih. **40**, 158 (1934).



*Houwink*²⁰ szerint a gyanta megközelítőleg poli-dimetilén karbamid és egy vagy több metilol és imino csoport reakciójában, víz és formaldehid lehasadásával keletkezik. A keményített gyanta kizárólag fővegyértékláncú makromolekulákból áll. A rács nem egyenletes, mint azt *de Chesne* röntgenvizsgálatai is mutatták. A metilol-metilén vegyületek szabálytalanul kapcsolódnak össze. Egyes helyeken metilol-csoportok maradhatnak meg, melyek térbeli akadályok miatt tovább nem vegyülhetnek. *Smekal*²¹ szerint ez kihagyott kondenzációs alkalom, ami *Houwink* szerint a mechanikai sajátságokat rontja. A gyantában lévő metilol csoportoknak tulajdonítható a kis vízfelvevő képesség és szerves oldószerekben való oldhatóság.

*Walter*²² később monometilol-karbamid és dimetilol-karbamid savval való reakcióját tanulmányozta és a keletkezett termékek frakcionált elválasztása útján több metilén származékot kapott. A keletkezett metilén származékokban helyenként éter-kötést is feltételez. A gyanta felépítését rövid gyűrűs láncok mellékvegyértékekkel való kapcsolódásának gondolja.

*Vogel*²³ a vízben oldható gyantán ozmosisos módszerrel molekulásúly meghatározást végzett és 4800—9300 közti értékeket kapott. A gyanta oldatának viszkozitását mérve eredményei azt bizonyítják, hogy a karbamid-formaldehid makro-molekula nem asszociációs koloid, hanem fővegyérték-láncú makro-molekula és alakja megközelítőleg golyóalakú, tehát szferokolloid.

A karbamid-formaldehid kondenzációs termékek *ipari előállítására* igen sok szabadalom jelent meg. Az első használható szabadalom *Johntól*²⁴ származik, aki karbamidot és formaldehidet 1:4 molekula arányban reagáltatva hő hatására kondenzációs terméket kapott. Katalizátor a hangyasav volt, mely a formaldehidben mint szennyezés fordul elő. *John* maga még nem tudta, hogy a hangyasav jelen van és katalizátorként működik. *Pollak*²⁵ kétlépesős kondenzációt használva először lúgos, majd gyengén savas közegben végezte a reakciót. Egy másik szabadalma szerint dimetilol karbamid vizes oldatát kondenzálta tovább gyengén savas közegben, majd az oldatot neutralizálta. *C. Ellis*²⁶ eléggé savas közegben metilén karbamidot állított elő, mely azután megszáritva, töltő anyaggal keverve és megfelelő hőfokon préselve formadarabokat adott. *Walter*²⁷

²⁰ *Houwink*: Chemie und Technologie d. Kunststoffe, Leipzig 1939.

²¹ *Smekal*: lásd *Houwink* 278. old.

²² *Walter*: Trans. Farad. Soc. **32**, 377 (1936).

²³ *Vogel*: Kunststoffe **31**, 309 (1941).

²⁴ Ném. Szab. 392,183.

²⁵ Osztr. Szab. 99415; *Pollak*: Zeitschr. f. Angew. Ch. **43**, 1129 (1930); Chem. Ztg. **48**, 569 (1924).

²⁶ Amerikai Szab. 1,482.537; 1,536.882.

²⁷ *Walter*: Koll. Beih. **34**, 163 (1932).

dimetilol karbamidot olvaszt meg óvatosan, különböző folyósító hozzáadételekkel (pl. nátriumacetáttal). Egy másik szabadalom szerint²⁸ a megömlesztésre acetanilid alkalmas.

A többi szabadalmak²⁹ általában megegyeznek abban, hogy a karbamidot formaldehidben feloldják, majd a pH-t 7 fölé vagy alá beállítva kondenzálnak. A karbamid és formaldehid molaránya 1:1 és 1:6 között változhat. A kondenzáció befejeztével, vagy közben a vizet eltávolítják. A további kondenzációt esetleg semlegesítéssel akadályozzák meg. A porított terméket töltő anyaggal és esetleg egyéb hozzáadéttal keverve préselik, vagy a még meleg olvadt terméket formákba öntik. (Az utóbbi esetben átlátszó formadarabok nyerhetők.)

Úgy *de Chesne*, mint *Walter*³⁰ egybehangzóan megállapítják, hogy a pH a kondenzáció lefolyása alatt a savas közeg felé tolódik el, majd a reakció befejeztével az eredeti értékre emelkedik. Okát a formaldehid Cannizzaro-reakciójával, valamint a kondenzáció folyamán a sav anionok kémiai vagy fizikai adszorbtív megkötésével magyarázzák.

Az iparban a kondenzációs termékek vizes oldatban való alkalmazása is jelentőségre tett szert. Formadarabok előállítására a töltőanyagot a kondenzációs termék vizes oldatával gyúrták el és kiszárították, majd melegen savat leadó anyagokkal (pl. ammóniumklorid), vagy közvetlenül savval (pl. monoklórecetsav) nagyobb nyomáson és hőmérsékleten préselték. A töltőanyag esetleg mint vízelvonó is szerepelhetett (pl. gipsz). A vizes oldatok azonban igazi jelentőségüket akkor érték el, amikor a vizes oldatokkal impregnált szálak megszáritása és utókondenzálása útján a textiliparban gyűrhetetlen anyagokat tudtak előállítani. Az ide tartozó szabadalmak közül legjelentősebbek a Tootal Broadhurst cég³¹ és az I. G. Farbenindustrie A. G. szabadalmi.³² Vizes oldatban a kondenzációs termékek ragasztásra is alkalmasak voltak,³³ úgy hogy a mai falemezgyártás jóformán elképezhetetlen az ilyen ragasztószer nélkül.

Állandó oldatok gyártásakor általában gyengén lúgos, vagy rövid ideig tartó savas kondenzációval dolgoznak úgy, hogy a metilol fázist kissé túllépjék, de még vízben oldható terméket kapjanak. *Ripper*³⁴ a pH-t ellenőrzi a reakció lefolyása alatt és így akar állandó oldathoz jutni. Legjobban bevált az állandó oldatot sztabilitátorokkal állítani elő.

A szervetlen állandósító szerek közül a kalciumklorid,³⁵ általában az alkáliföldfémek kloridjai, valamint cinkklorid³⁶ használatosak;

²⁸ Olasz Szab. 342.747; Chem. Zbl. 1938 I., 195.

²⁹ *de Chesne*: Koll. Beih. 36, 422—426 (1932); *Kausch*: Handbuch d. künstl. Plast. Massen Berlin 1939, 359—382. old.; *Karo*: Kustharze, Berlin 1932, 319—377. old.

³⁰ *Walter*: Koll. Beih. 40, 158 (1934).

³¹ Ném. Szab. 499818; Ang. Szab. 291473/4; 449243; Fr. Szab. 784556; 810347; Osztr. Szab. 118595; 145189;

³² Ném. Szab. 535234; 537036; Ang. Szab. 426956; 431524; 431703/4; 439294; 446976; 452248; 454868; Fr. Szab. 766829; 777426; 795112; 797005; Osztr. Szab. 143302; 147143; 147152; 147464.

³³ Kunststoffe 28., 11 (1938); 28., 208 (1938); 28., 324 (1938).

³⁴ *Ripper*: Amerikai Szab. 1,762.456.

³⁵ Amerikai Szab. 2,175475; Chem. Zbl. 1940 I., 1557.

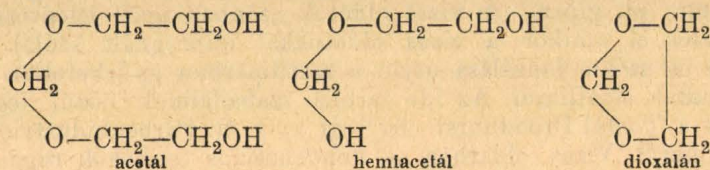
³⁶ Amerikai Szab. 2,150147/8; Chem. Zbl. 1939 I., 4688.

ragasztó anyagokra még a cinkoxid,³⁷ aluminiumhidroxid, ammónium-karbonát stb.

A szerves hozzátételek lehetnek nitrogén tartalmúak, mint pl. szemikarbazid,³⁸ diciándiamid,³⁹ uretán, piridin stb., lehetnek egy- vagy többértékű alkoholok,⁴⁰ glükolmonoacetál és glükolmonoetiléter.⁴¹ Az I. G. Farbenindustrie szerint⁴² vízben oldható sűrítő anyagok állandósítanak, ha a metilol vegyületekkel nem adnak csapadékot. Ilyen vegyületek lehetnek a cellulóz észterek és éterek, vízben oldható polivinil és akrilsav származékok. Más szabadalom szerint⁴³ polietilén diszperzió állandósít.

A szervesetlen sztabilizátorok elméletével *Walter*⁴⁴ foglalkozott. Szerinte a képződő nagyobb molekulák asszociációval kolloidokat adnak. Ezek a kolloid részecskék ion-hatásra oldatban tarthatók, vagy kisóznak. Az oldatban tartásra a kalciumkloridot találta a legmegfelelőbbnek és szerinte a kalciumklorid még peptizáló hatást is gyakorol a metilén származékokra, amennyiben ezeket oldásra alkalmassá teszi.

Hodgins és *Hovey*⁴⁵ a glükol állandósító hatását tanulmányozták. A gyengén lúgos közegben végbemenő kondenzációban akkor tapasztaltak sztabilizáló hatást, ha egy mol karbamidra legalább három mol formaldehid esik és a jelenlévő glükol mennyisége legalább egy mol. Ezen eredményekből azt a következtetést vonták le, hogy a glükol a formaldehiddel előbb acetált létesít:



és ezek az acetálok azután az egy órás melegítés alatt kondenzálnak karbamiddal. Kísérleteink ezt az elgondolást megdöntötték, amennyiben a glükol sem acetált nem képez, sem pedig a metilol-származékokkal nem vegyül gyengén lúgos közegben.

A szerves oldószerekben oldható kondenzációs termékek mint lakkok tettek szert jelentőségre. *Ramstetter*⁴⁶ és *Crump*⁴⁷ kondenzáltak először szerves oldószerek jelenlétében.

Több szabadalom⁴⁸ szól a butilalkoholos közegben való lúgos,

³⁷ Ol. Szab. 348277; Chem. Zbl. 1938 I., 1924.

³⁸ Ol. Szab. 344948; Chem. Zbl. 1938 I., 2261.

³⁹ Ang. Szab. 493938; Chem. Zbl. 1939 II., 768.

⁴⁰ Amerikai Szab. 2,168477; Chem. Zbl. 1939 II., 4376.

⁴¹ Ang. Szab. 442603; Chem. Zbl. 1936 II., 1258.

⁴² Ol. Szab. 374425; Chem. Zbl. 1940 II., 2096.

⁴³ Ang. Szab. 518916; Chem. Zbl. 1941 I., 845.

⁴⁴ *Walter*; Koll. Beih. 40, 158 (1934).

⁴⁵ *Hodgins* és *Hovey*; Ind. Eng. Chem. 31, 673 (1939).

⁴⁶ *Ramstetter*; J. Chem. Ind. 44, 216 (1925); Ném. Szab. 403645.

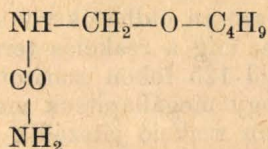
⁴⁷ *Crump*; Ang. Szab. 309849.

⁴⁸ Amerikai Szab. 2,222,506; Chem. Zbl. 1941 I., 2872.; Amerikai Szab. 2,226,518; Chem. Zbl. 1941 II., 413.; Ang. Szab. 525881; Chem. Zbl. 1941 II., 413.; Amerikai Szab. 2,221,708; Chem. Zbl. 1941 I., 2459; Fr. Szab. 857931; Chem. Zbl. 1941 I., 2326.; Fr. Szab. 840112; Chem. Zbl. 1940 I., 472.; Amerikai Szab. 2,217372; Chem. Zbl. 1941 I., 2326.

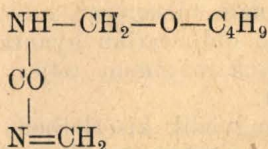
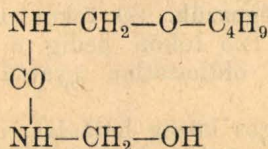
majd gyengén savas kondenzációról, a reakció körülmények aránylag lényegtelen eltéréseivel. Ez a módszer nagyon elterjedt. Egy másik szabadalom⁴⁹ dimetilol karbamidot alkohol jelenlétében tömény foszfor-savval, majd lúggal alakít át. A nyert termék szerves oldószerekben oldható és összetétele szerint a dimetilol-karbamid étere. A szabadalom szerint mindkét metilol csoport reagál. Ismét más szabadalom⁵⁰ a dimetilol karbamidot aminokkal és benzoil-benzoáttal ömleszti meg és a reakciós körülmények szigorú betartása mellett oldószerekben oldható gyantát állít elő.

A karbamid-formaldehid kondenzációs termékekről, mint lakkokról *Cheetham* és *Pearce*,⁵¹ valamint *Vallier*⁵² összefoglaló munkát írtak, felemlítve az eddigi összes szabadalmakat.

A lakkok képződésének elméletével a karbamid-formaldehid alapanyagú lakkoknál egyedül *Hodgins* és *Hovey* foglalkoztak. Kísérleteik szerint, ha butilalkohol jelenlétében egy mol karbamidot három mol formaldehiddel gyengén lúgos közegben, majd gyengén megsavanyítva reagáltatunk és 80° körüli hőmérsékleten a vizet 100 mm Hg oszlop nyomáson lehajtjuk, szerves oldószerekben oldható termékhez jutunk. Elgondolásaik szerint a formaldehid előbb a butilalkohollal formált ad, ez azután a karbamiddal tovább vegyül. A képződő kondenzációs termék szerintük alábbi szerkezetű:



vagy pedig két vegyület keveréke:



A termékből nitrogén meghatározást végeztek és a talált 18,5% nitrogén tartalom alapján azt állítják, hogy a fent említett vegyületek keletkeznek. A pontos nitrogén tartalmat szerintük azért nem érhették el, mert kis mennyiségben szennyezések lehetnek jelen, még pedig a metilén és dimetilén karbamid polimerjei.

Saját kísérleteink három irányba terjedtek ki:

1. Vizsgáltuk a vizes oldatban, gyengén lúgos közegben előállítható termékeket, ezek szerkezetét, oldhatósági viszonyait és átalakítási lehetőségeit.

2. Az állandó oldatok előállításával kapcsolatban különösen a glükol és egyéb hidroxil tartalmú vegyületek állandósító hatását vizsgáltuk.

⁴⁹ Amerikai Szab. 2,201.927; Chem. Zbl. 1940 II, 2096.

⁵⁰ Ang. Szab. 528479; Chem. Zbl. 1941 II, 413.

⁵¹ *Cheetham* és *Pearce*: Paint. Oil Chem. Rev. 99, 42 (1937).

⁵² *Vallier*: Rév. gén. des Matières plast. 15, 319 (1939).

3. A szerves oldószerekben oldódó termékek előállításával és összetételével foglalkoztunk.

A gyengén lúgos közegben való reakció lefolyását először úgy tanulmányoztuk, hogy a katalizátort változtattuk. Így a közeg kémhatása is változott. Reakció közben a közeg szabad formaldehid tartalmát és hőmérsékletváltozásait ellenőriztük. A kivált termékeket is beható vizsgálatok alá vettük. Az első kísérletsorozat 11 kísérletét az alábbi 1. táblázat ismerteti. Az első négy kísérletben egy mol karbamidot 1·4 mol formaldehiddel hidegen négy órás keveréssel reagáltattunk, különböző mennyiségű katalizátorok jelenlétében. A negyedik kísérletben erősebben lúgos volt a közeg, ezért már másfél óra alatt erősen leesett a szabad formaldehid tartalom, sőt két óra múlva kiválás indult meg. Evvel szemben, ha a katalizátorként alkalmazott nátronlúg mennyisége nem haladja meg a formaldehid közömbösítésére szükséges nátronlúg mennyiségét és a lúgos közeget ammónia hozzátételével érjük el (lásd az első három kísérletben), a reakció lassú lefolyású, a szabad formaldehid lassan kötődik meg, a keletkezett termék kiválása csak két nap múlva következik be.

A karbamid és formaldehid reakciójának első fázisa addíciós reakció. A keletkezett termékek, a monometilol és dimetilol karbamid, vízben oldódnak. Az első három kísérlet folyamán elkülönített termékek vízben gyengén zavarosan oldhatók voltak. A zavarosság okozója kevés oldhatatlan gyanta, míg a reakciós termék főleg metilolszármazékokból áll. 60, 80, majd 125 fokon szárított termékek oldhatósági viszonyait vizsgáltuk, hogy megállapítsuk melyik az a hőmérséklet, amelyen már kondenzációs reakció játszódik le vízkilépéssel, oldhatatlan gyanta keletkezése közben. Vákuum exszikkátorban, vagy 60 fokos szárítószekrényben való szárítás nem árt az oldódásnak, ha a szárítást nem túlságosan hosszú ideig végezzük. 80 fokon már kis mértékben oldhatatlan gyanta képződik, 125 fokon pedig a metilol származékok majdnem teljes egészükben oldhatatlan gyantává alakulnak át.

A negyedik kísérletben, a nátronlúgos közeg hatására, a kiváló termék a keletkezett oldhatatlan gyanta miatt csak részben oldódott. Az első négy kísérlet termékeinek elemzési adata a szárítás mértékétől és a kitermeléstől függően változik. A nitrogéntartalom 23—26%. A termékekből savas közegben való melegítéssel formaldehid hasítható le, melyet vízgőzzel áthajtva meg lehet határozni. A *Franzen* és *Fellner*⁵³ által leírt módszert karbamid gyantákra először *Csűrös* és *Vass*⁵⁴ alkalmazták. Ugyanezt a módszert használtuk itt is, csekély módosításokkal. A termékek formaldehid tartalma 44—46% közt váltakozott.

Az elemzési adatok alapján az első három, vízben oldható termék monometilol és dimetilol karbamid keverékének tekinthető, amit molekulasúly meghatározással bizonyítottunk be. Az ötödik kísérlet az első megismétlése volt, hogy a kapott termékből molekulasúly meghatározást végezzünk. Feltételezve, hogy a termék csak mono-

⁵³ *Franzen* és *Fellner*: Journ. prakt. chem. (2) 95, 301 (1917).

⁵⁴ *Csűrös* és *Vass*: Magyar Chemiai Folyóirat 45, 30 (1939).

1. táblázat.

Kísérlet száma	1 mol karbamidra eső mol CH_2O	Katalizátor mol:	Hőfok	Fogyott CH_2O mol	Kiválás	Kivált termék			Keverés	Megjegyzés
						0/0	N 0/0	CH_2O 0/0		
I.	1:4	0.0006 NaOH + 0.04 NH_3	szobahő	1.3 (24 óra)	2 nap	19.3	24.56	44.14	4 óra	
II.	1:4	0.04 „	„	1.25 (24 óra)	„ „	19.2	25.5	46.3	„ „	
III.	1:4	0.0012 NaOH + 0.04 „	„	1.29 (48 óra)	2 n. után	59.2	23.6	44.0	„ „	
IV.	1:4	0.05 „	„	1.24 (2 óra)	2 óra	43.1	23.9	45.9	2 „	
V.	1:4	0.0006 „ + 0.04 NH_3	„				26.1		4 „	Mint I. Molsúly: 108 és 107.
VI.	1:6	0.08 „	forralás (2 perc)	1.43 (2 perc) 1.52 (24 óra)	3 nap	15.1	25.6	46.8	—	
VII.	1:1	0.05 „	szobahő	0.94 (4 óra)	—	12.7	30.11	35.95	4 óra	3 nap múlva alkohollal ki- csapva: <i>monomet. karb.</i>
VIII.	2:1	$\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ (pH = 7–8)	„		1 nap	40	23.36	49.16	„ „	<i>dimetilol karbamid</i>
IX.	2:3	ammonióval semlegesítve + 0.062 NH_3	„	1.8 (24 óra)	2 „	45	23.45	48.88	„ „	„ „
X.							26.62			VIII-as termék, piridin- ből átoldva
XI.a.	2	a formalinban lévő hangyasav	„		több nap					Savas kondenzálás
XI.b.	2	0.01 HCl	melegítés		gyors					„ „

metilol és dimetilol karbamid keveréke, molekulatálya 90 és 120 közé kell essen. A termék nitrogén tartalma alapján ($N = 26.15\%$) a monometilol és dimetilol karbamid keverék számított molekulatálya 108.7. Ez jól megegyezik a kapott 107.6 molsúllyal.

Megállapítottuk tehát, hogy gyengén ammóniákos közegben hidegen csupán addíciós reakció játszódik le, vagyis monometilol és dimetilol karbamid képződik. Amennyiben a reakciós közeg lúgosabb (lásd negyedik kísérlet), oldhatatlan gyanta is képződik a metilol származékok kondenzációs reakciója folytán. A hatodik kísérlet⁵⁵ szerint rövid, két perces forralással ammóniás közegben metilol származékok képződnek. A melegítés itt a reakciós időt lényegesen megrövidíti, de mint az oldhatósági vizsgálatokból látszik, oldhatatlan gyanta még nem képződik.

Készítettünk 1:1, 1:2, 1:2:3 karbamid formaldehid aránnyal is termékeket (VII—IX-ig). A kapott termékek a monometilol, illetőleg dimetilol karbamidnak feleltek meg.

Az irodalmi adatok szerint nem volt ismeretes, hogy a dimetilol karbamid forró piridinben oldódik. Oldhatósági vizsgálataink során sikerült dimetilol karbamidot forrásban levő piridinben oldani (X.). A jéggel lehűtött oldatból a dimetilol karbamid nem kristályosan, hanem kocsonyás alakban vált ki. Az átoldással kapott anyag nitrogén tartalma (26.62) eltért a kiinduló anyagétól (23.36). A változás oka abban keresendő, hogy a dimetilol karbamid hő hatására, így a piridin forróján is, könnyen vizet veszít és tovább kondenzál. A kondenzáció nem lehet erős, mert a közeg a piridin jelenléte miatt lúgos.

A dimetilol karbamidot, valamint a kísérletekben nyert monometilol és dimetilol karbamid keverékeket igyekeztünk más származékokká átalakítani. A termék acetilezésével próbálkoztunk meg először, majd lúgos közegben *Schotten* és *Bauman* szerint benzoilgyököt akartunk a metilol csoportokba bevinni, de sikertelenül. Dimetilol karbamid vizes oldatát hidrogénezni is próbáltuk, Vizes közegben, amint várható volt, hidrogénfelvételt nem észleltünk, de jégecetben sem. A kondenzáció nem telítetlen kötést tartalmazó metilén származékokon keresztül történhet.

Az esetleges kettős kötés kimutatására az eddig előállított termékek vizes oldatához jóoldatot adtunk. Elszíntelenedést, amint várható is volt, nem észleltünk. De néhány nap múlva sárga csapadék vált ki az oldatból. Hasonló, változó halogéntartalmú vegyületeket állítottak elő *Scheibler* és *munkatársai* és ezért a kapott termékkel tovább nem foglalkoztunk.

Gyengén savas közegben is kondenzáltunk, egy mol karbamidot és két mol formaldehidet állni hagyva. A formaldehid oldatban hangyasav szennyezés van s ez indította el a kondenzációs reakciót, melynek folyamán oldószerekben oldhatatlan gyanta képződött (XI. a. kísérlet).

Erősen savas közegben végzett kondenzációban a reakció igen heves, pillanatok alatt lejátsszódik, erős felmelegedés mellett. A termék bizonytalan összetételű metilénszármazék (XI. b. kísérlet).

⁵⁵ Ang. Szab. 518.916; Chem Zbl. 1941. I, 845.

Lúgos közegben ($p_H > 7$) végzett kondenzációval monometilol, vagy dimetilol karbamid, illetve ezek keveréke képződik, a karbamid-formaldehid aránytól függően. Savas közegben ($p_H < 7$) metilén származékok és gyanta képződik. Itt sincs éles határ. A metilén származékok és a gyanta vízben oldhatatlanok, de az előbbi jóval kisebb molekulású, amit rossz mechanikai sajátságai is valószínűvé tesznek.

Állandó oldatok készítésével kapcsolatban elsősorban azt vizsgáltuk, hogy az első kísérletben kapott monometilol és dimetilol karbamid keveréknek az oldata hogyan viselkedik önmagában és hozzátételekkel.

Kísérleteink alapján bebizonyosodott, hogy az alkoholos kimosással és vákuumban való szárítással elkülönített metilol származékok vízben majdnem teljesen oldódnak és állandó oldatot adnak. Glükol, glicerín, borkősav, cukor, kalciumklorid az oldódást nem befolyásolják, míg alkohol és ásványi savak hatására az oldatból kiválás indul meg.

Ezen előkísérletek után úgy iparkodtunk állandó oldathoz jutni, hogy a sztabilizátort közvetlenül a reakciós közegbe tettük. *Hodgins* és *Hovey* leírása szerint glükollal végeztük a sztabilizálást és valóban állandó oldathoz jutottunk. A szerzők a hatást a glükol és formaldehid közötti acetálképződéssel képzelték el.

Kísérleteink alapján bebizonyult, hogy gyengén lúgos közegben a glükol formaldehiddel nem képez acetált (az irodalom az acetálok képzésére savas közeget ajánl). További kísérletekkel bebizonyítottuk, hogy elsősorban a formaldehid-felesleg végez sztabilizáló hatást (egy mol karbamidra több mint két mol formaldehid). Glükol hozzátét a formaldehid állandósító hatását még növelheti, de nem szükséges az amerikai szerzők szerint előírt egy mol glükol hozzátét egy mol karbamidra, hanem már 0.1 mol glükollal sztabil oldatot lehet előállítani.

A 2. számú táblázatban feltüntetett sorozatos kondenzációkat 1:1, 1:2 és 1:3 karbamid-formaldehid aránnyal és 0.04 mol ammónia katalizátorral végeztük, majd ugyanezeket a kísérleteket megismételtük egy mol glükol hozzátétellel. A reakció befejeződése után a feles formaldehid mennyiséget meghatározva, a megkötött formaldehid mennyiségét kiszámíthattuk. Az eredményeket a 2. táblázat tünteti fel:

2. Táblázat.

Kísérlet száma	Mol CH_2O 1 mol karbamidra	Hozzáét mol glükol	Katalizátor mol NH_3	Fogyott CH_2O mol	Kiválás kezdete felmelegítéstől számítva	Kivált termék		
						kitermelés %	N %	CH_2O %
XII.	1	1	0.04	0.983	5 perc	63.8	33.52	43.38
XIII.	1	—	0.04	0.994	2 „	95.8	34.07	42.90
XIV.	2	1	0.04	1.515	15 „	16.6	30.23	38.16
XV.	2	—	0.04	1.558	17 „	1.7	28.03	40.3
XVI.	3	1	0.04	1.820	nincs	—	—	—
XVII.	3	—	0.04	1.812	13 nap	1.7	24.83	47.25

A XVI. kísérlet *Hodgins* és *Hovey* leírása alapján készült. Ugyanezt a kísérletet, glükol hozzátét nélkül, ismételtük meg a XVII. kísérletben. Mindkettőben a megkötött formaldehid (1·8 mol) azonos. Glükol hozzátét nélkül is 13 napig állandó oldatot lehet előállítani ugyanazon kísérleti körülmények között.

A XVI. kísérletben kapott sztabil oldatból abszolút alkohollal nyúlós, gyöngyházfényű anyagot lehetett kicsapni. A kivált anyagot addig gyúrtuk abszolút alkoholban, amíg porszerűvé vált. A termék levegőn igen nedvszívónak bizonyult. Vákuum exsikkátorban foszforpentoxid felett szárítva nitrogéntartalma 24·2 %, a formaldehid tartalom 40·12 % volt.

A 3. számú táblázatban feltüntettük a dimetilol és monometilol karbamid, valamint a *Hodgins* és *Hovey* által feltételezett, glükollal képzett vegyületeik összetételét.

3. Táblázat.

A termék neve, vagy képlete	Mol súly	N %	CH ₂ O %
Monometilol karbamid	90·07	31·11	33·33
Dimetilol karbamid	120·09	23·33	50·00
Poli-dimetilén karbamid	(84·05) _n	33·34	71·41
Poli-monometilén karbamid	(72·05) _n	38·90	41·66
CO < $\begin{matrix} \text{NH}-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{NH}-\text{CH}_2\text{OH} \end{matrix}$	164·12	17·0	36·58
CO < $\begin{matrix} \text{NH}-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2 \\ \text{NH}-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2 \end{matrix}$	146·1	19·17	41·10
CO < $\begin{matrix} \text{NH}-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{NH}-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH} \end{matrix}$	192·16	14·58	31·24
CO < $\begin{matrix} \text{NH}-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$	131·08	21·37	22·90

A táblázat adataiból kitűnik, hogy az alkohollal kicsapott termék nitrogén és formaldehid tartalma nem egyezik a glükol beépítésével elképzelt termékek nitrogén és formaldehid tartalmával. Az alkoholos kicsapással nyert termék megközelítőleg dimetilol karbamidnak felel meg. Nitrogén tartalma valamivel nagyobb, formaldehid tartalma pedig kisebb. Ez arra mutat, hogy monometilol karbamid is van mellette.

A XVI. kísérletben előállított sztabil oldatot sósavval megsavanyítva, idővel kondenzáció indult meg. A kivált termék nitrogén

tartalma 30·3 %, formaldehid tartalma 45·2 %. Ez a termék a táblázat adatai szerint nem teljesen kikondenzált gyanta. A teljesen kikondenzált gyanta a poli-dimetilén karbamid képlethez áll közel. A nem teljesen kikondenzált gyanta összetétele poli-dimetilén karbamid, monometilol karbamid, valamint dimetilol karbamid keverék összetételének felel meg.

A XVI. kísérlet sztabil oldatából tehát alkoholos kicsapással és sósavas közegben való tovább kondenzálással olyan termékekhez lehetett eljutni, melyekben glükol nincs beépítve. A XVII. kísérlet szerint a sztabilizáló hatás egy részét feltétlenül a formaldehid-felesleg végzi. (A XVII. kísérletben 3 mol formaldehiddel nyert oldat 13 napig állandónak bizonyult.) A XII—XV. kísérletekben kevesebb, 1—2 mol formaldehiddel, a glükol sem tudott állandó oldatot létesíteni (lásd kiválás elkezdődése című rovatot a táblázatban). A XII. és XIII. kísérletben a reakció lefolyása alatt fogyasztott formaldehid mennyisége egyforma és a kivált termékek az elemzési adatok alapján azonosnak vehetők, tehát a glükol itt sem vett részt a reakcióban. Hasonlóan a XIV. és XV. kísérletekben a formaldehid fogyasztott mennyisége és a kivált termék összetétele megközelítőleg azonosnak mondható és így a glükol a XIV. kísérletben sem vett részt a reakcióban.

A glükol tehát a sztabilizálásban csak fizikailag vesz részt, míg kémiaiilag a metilol származékokkal nem vegyül.

Az egyéb sztabil oldatok előállítására irányuló kísérleteinket a 4. számú táblázat ismerteti.

4. Táblázat.

Kísérlet száma	mol CH ₂ O 1 mol karbamidra	Katalizátor mol	Hőfok C°	Idő	Hozzáát mol	Állandóság + állandó — nem „	CH ₂ O fogyasztás mol
XVIII.	3	0·04 NH ₃	85	1 óra	1 glükol	+	1·9
XIX.	3	0·04 NH ₃	85	1 óra	1/10 glükol	+	
XX.	8	0·04 NH ₃	85	1 óra	1 glükol	+	2·13
XXI.	3	0·04 NH ₃	85	1 óra	2/3 glicerin	+	1·8
XXII.	8	0·04 NH ₃	85	1 óra	2/3 glicerin	+	
XXIII.	3	0·04 NH ₃	85	1 óra	1/4 cukor	+	
XXIV.	8	0·04 NH ₃	85	1 óra	1/4 cukor	+	2·15
XXV.	3	0·04 NH ₃	85	1 óra	1 KNa-tartarat	+	
XXVI.	3	0·04 NH ₃	75	1 óra	1/10 borkősav	+	
XXVII.	3	0·04 NH ₃	70	1/2 óra	1 alkohol	—	
XXVIII.	3	0·04 NH ₃	70	1 óra	1 alkohol	+	

Érdekes, hogy *Hodgins* és *Hovey* kísérleteivel ellentétben már 1/10 mol glükollal sikerült sztabil oldatot előállítani (XIX.). Sikeresen

lehet állandósítani $1/10$ mol borkősavval is. A glükolt lehet glicerinnel és cukorral helyettesíteni, sőt etilalkohollal is.

A formaldehid fogyasztást illetőleg az alkalmazott 3 mol formaldehidból mindenütt 2 molnál kevesebb fogyott. Amidőn 8 mol formaldehid jelenlétében kondenzáltunk, a fogyott formaldehid mennyiség $2:1$ mol volt. A 2 molon felüli formaldehid az ammónia katalizátor által hexametilén-tetramin alakban megkötött és a 90° -on való melegítés folytán elillanó formaldehidnek felel meg. Megállapítható tehát, hogy a sztabilizátorok nem a formaldehiddel való reakcióba lépés útján fejtik ki hatásukat.

A következőkben az állandó oldatok szobahőmérsékleten való kikondenzálására végeztünk kísérleteket. A XVIII. és XIX. kísérletben kapott állandó oldatokhoz adott kondenzáló szerek 10% -os ecetsav, 2 n sósav és 20% -os ammóniumrodanid voltak. Minden próbába 5 cm^3 állandó oldatot mértünk be. A kísérlet eredményeit az 5. sz. táblázat tünteti fel.

5. Táblázat.

Próba száma	Hozzáátét cm^3	XVIII. oldatból kiválás nap múlva	XIX. oldatból kiválás nap múlva
1—2	0.1 ecetsav	—	—
3—4	1 „	—	—
5—6	2 „	30	26
7—8	0.1 sósav	—	15
9—10	0.2 „	10	5
11—12	0.4 „	4	2
13—14	0.7 „	2	1
15—16	1.0 „	1	$3/4$
17—18	$0.1\text{NH}_4\text{CNS}$	10	14
19—20	0.2 „	7	4
21—22	0.5 „	2	1
23—24	1.0 „	1	$3/4$

Az $1/10$ mol glükollal készített sztabil oldat a kondenzáló szer hatására hamarabb kiválik, mint az 1 mol glükollal készített oldat. A 2 n sósav kondenzáló hatása kb. megegyezik a 20% -os ammóniumrodanid hatásával. Az ecetsav, mint gyenge sav, a kikondenzáló hatásban messze a sósav mögött marad. A kondenzáló hatás úgy nyilvánult meg, hogy az oldat előbb tejszerűen megzavarodott, majd fehér kocsonyává állott össze.

Az első részben tárgyalt, hidegen előállított metilol származékok (I—XI. kísérlet) vizes oldatait egy hónapon át figyeltük meg. Minden hozzáátét nélkül állandóknak bizonyultak.

A metilol származékok vizes oldatait, valamint a XVIII. és XIX. kísérletben előállított sztabil oldatok alkalmazása ipari eljárás

lehet. Különösen alkalmasnak látszik az előbb ismertetett kísérletek alapján a kevés glükol, cukor, denaturált szesz, vagy borkősav hozzá-tétellel készült sztabil oldat.

Kísérleteink folyamán a dimetilol karbamidnak, valamint az első részben előállított monometilol és dimetilol karbamid keverékeknek *szerves oldószerekben való oldódását* vizsgáltuk. A termékek általában hidegen oldószerekben nem oldódtak.

A dimetilol karbamidot fel lehet oldani egyes oldószerekben, ha az oldószer kis mennyiségben sósavat (pl. 25 g.-hoz 1 csepp tömény sósav) vagy egyéb savat tartalmaz. Sikertült így hidegen is butil-alkoholos dimetilol karbamid oldatot előállítani.

Az oldatból benzines kicsapással kapott termék nitrogén tartalma 25·75 %, formaldehid tartalma 43 %. (Oldás előtt 23·4 % nitrogén és 48·8 % formaldehid.) A kapott termék az elemzési adatok alapján megközelítőleg dimetilol karbamid, kevés monometilol karbamiddal keverve. A butilalkohol ennél az egyszerű oldásnál tehát nem építődött be. A 6. számú táblázat a dimetilol karbamid és monometilol karbamid butilalkohollal létesíthető vegyületeinek összetételét tartalmazza.

6. Táblázat.

A vegyület képlete	Mol.súly	N %	CH ₂ O %
$\text{CO} \begin{cases} \text{NH}-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{NH}-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9 \end{cases}$	232·22	12·07	25·85
$\text{CO} \begin{cases} \text{NH}-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{NH}-\text{CH}_2\text{OH} \end{cases}$	176·16	15·90	34·08
$\text{CO} \begin{cases} \text{NH}-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{N}=\text{CH}_2 \end{cases}$	158·13	17·78	37·97
$\text{CO} \begin{cases} \text{NH}-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{NH}_2 \end{cases}$	110·23	25·42	27·23

A táblázat adataiból kitűnik, hogy ha az előbbi kísérletben a butilalkohol beépítődött volna, akkor a kapott termék kisebb nitrogén és formaldehid tartalmú lett volna.

Egy másik kísérletben savtartalmú denaturált szeszben oldottuk fel a dimetilol karbamidot. Sikertült az előző kísérlethez hasonlóan tiszta és állandó oldatot kapni. Egy további kísérletben monometilol és dimetilol karbamid elegyét próbáltuk oldani, azonban így az oldódás nem maradéktalan és magasabb hőmérsékletet igényel. Egy további próbában amid-acetátban is oldottunk dimetilol-karbamidot, azonban a feloldott mennyiség jóval kevesebb mint ami alkoholokkal elérhető.

*Hodgins és Hovey*⁵⁶ szabadalma szerint is állítottunk elő butil-alkoholos kondenzációs terméket. Előállítási módszerük jóval bonyo-

⁵⁶ *Hodgins és Hovey*: Chem. Zbl. 1941 II. 672.

lultabb az előbb ismertetett módszernél. A reakció keverékben *Hodgins* és *Hovey* módszerénél jelentős mennyiségű víz van. Ennek az eltávolítása 80° körül történik. A reakciós keverék víztelenítése kb. 8–10 órát vesz igénybe és a gyengén savas közeg alkalmat ad arra, hogy butilalkoholban oldhatatlan gyanta képződjék. *Hodgins* és *Hovey* módszere szerint előállított gyantaszerű terméket benzinnel dörzsöltünk el és további benzinmennyiséggel kimostuk a butilalkoholt. A szárított porszerű termék nitrogéntartalma 21.7% , formaldehid tartalma 50.9% . Az elemzési adatokból kitűnik, hogy a gyanta elég előrehaladott kondenzációs termék és butilalkoholt beépítve csak kis mennyiségben tartalmazhat. A kapott gyanta víztelenítés közben erősen kondenzálódott és szerves oldószerben való oldhatóságát elvesztette.

A szerves oldószerekben oldható termékek előállításával kapcsolatban tehát megállapítottuk, hogy a dimetilol-karbamid minden lényeges változás nélkül oldódik butilalkoholban. Az iparban használatos butilalkoholos oldatokban a dimetilol-karbamid a butilalkohollal állítólag éterifikálva van (pl. plastopal). Ezek a termékek azonban az előállításnál a víztelenítési folyamat során könnyen átalakulhatnak a savas közeg és hő hatására butilalkoholban oldhatatlan gyantává, melyben butilalkohol legfeljebb csak kis mennyiségben lehet beépítődve.

Kísérleti rész.

I. kísérlet. 1.4 mol formaldehidhez (114.7 cm^3 36.6% -os oldat) 0.0006 mol NaOH-ot (6 cm^3 $n/10$ oldat) és 0.04 mol ammóniát (3 cm^3 0.91 fajsúlyú oldat) adtunk 500 cm^3 -es gömbloblikban, keverés közben. Ezután 1 mol (60 g) karbamidot adtunk hozzá. A gyors oldódás után még 4 óra hosszat kevertük. Az eredetileg 21° hőmérsékletű formaldehid a lúg és ammónia hatására 23° -ra melegedett, majd a karbamid oldásakor 10° -ra hűlt. A meginduló átalakulás hatására kb. másfél óra alatt 29° -ra melegedett, majd lassan hűlni kezdett. Az oldat eredeti formaldahid tartalma (36.6%) a lúg és ammónia hatására 33.1% -ra csökkent, a karbamid feloldódása után közvetlenül 22.3% volt, másfél órai keverés után 14.9% , három órai keverés után 10.5% , 4 óra múlva 8.5% , másnap 2.27% , ami megfelelt 0.086 mol megmaradt formaldehidnek. Az eredetileg alkalmazott 1.4 molból tehát elfogyott kerekén 1.3 mol.

Két nap múlva a kivált anyagot leszívva 95% -os alkohollal mostuk és vákuum exsikkátorban szárítottuk. Súlya 19.7 g , vagyis a számított mennyiség 19.3% -a. Az anyalúgból napok alatt bő kiválás indult még meg. A termék nitrogén tartalma 24.5% , lehasítható formaldehid tartalma 44.1% volt. Vízen elég jól oldódott, szerves oldószerekben hidegen nem, melegen csak alkoholban oldódott részben. 10% -os vizes oldata gyengén zavaros, egy csepp tömény sósavra kitisztul az oldat.

A szilárd anyagot 60° -on 6 óra hosszat szárítva súlyvesztése 1.4% , oldódása nem változott. 80° -on 3 óra alatt további 1.4% -ot veszített súlyából, vízben kissé zavarosabban oldódott. A 60° -on szárított anyag 125° -on 18.5% -ot veszített, oldhatóságát majdnem teljesen elveszítvén,

II. kísérlet. 1·4 mol formaldehid, 0·0406 mol ammónia, 1 mol karbamid. A 4 órai keverés alatt ugyanúgy változik a hőfok, mint az I. kísérletben. Az oldat kezdeti 36·6%-os formaldehid tartalma az ammónia hozzáadása után 36·2%, a karbamid oldódása után 23·6%, 3 és 1/2 órai keverés után 11·3%, 4 órai keverés után 9·9%, majd 24 óra múlva 3·9% volt. A második napon leszívott anyag súlya 19·6 g (=19·2%-os kitermelés). Nitrogén tartalma 25·5%, formaldehid=46·3%. Oldódása azonos az I-es termékével.

3 óra hosszat 60°-on szárítva 4·5%-ot veszített súlyából, oldhatósága nem változott. 80°-on 3 órát melegítve vesztesége 4·7%, oldhatósága is romlott. 125°-on 3 óra alatt 8·36%-ot veszített, oldhatósága vízben szinte teljesen megszűnt.

III. kísérlet. 1·4 mol formaldehid fenoltaleinre semlegesítve 11·68 cm³ n/10 lúggal (=0·0012 mol). A semleges oldathoz 0·04 mol (3 cm³ 0·91 fajsúlyú) ammónia, majd 1 mol karbamid.

Formaldehid tartalom a semlegesítés és ammónia hozzátét után 34·8%, a karbamid oldása után 23·5%, 1/2 órai keverés után 18·9%, 1 és 1/2 óra múlva 14·4%, 3 óra múlva 7·85%, a 4 órai keverés végén 6·13%, 48 óra múlva 2·96%. Ezután már kiválás indult meg. Súly 60·4 g, vagyis 59·2%, N=23·6%, formaldehid=44·0%. Vízben kissé zavarosan oldódott. 60°-on 3 óra alatt 0·7%-ot veszített súlyából, oldódása nem változott. 80°-on további 3 óra alatt vesztesége 6·0%, már csak kb. a fele oldódik vízben. 125°-on 3 óra alatt 19·2% veszteség, oldódása megszűnt, már csak duzzad vízben, melegítve pelyhekké esik szét.

IV. kísérlet. 1·4 mol formaldehid, 0·005 mol n/10 lúg (50 cm³), 1 mol karbamid. A kezdeti formaldehid (36·6%) a lúg hozzáadása után 25·5%, a karbamid oldása után 20·1%, 1 és 1/2 órai keverés után 3·98%, 2 óra után 4·21% volt. Közben már kiválás indult meg. Súly 44 g (43·1%). A karbamid oldásakor 10°-ra lesüllyedt hőmérséklet is hamarabb emelkedett és 3/4 óra alatt elérte a 30°-ot, majd hűlni kezdett. A termék nitrogénje 23·9%, formaldehidje 45·9%. Vízben csak részben és rosszul oldódott. A 60, 80 és 125°-on melegített termékek még rosszabbul oldódtak, illetőleg már oldhatatlanok voltak.

V. kísérlet. Az I. kísérlet megismétlése, de a három nap múlva leszívott terméket nem alkohollal, hanem vízzel mostuk ki, majd egy részét vízben oldva és szűrve 500 cm³-re töltöttük fel. Száraz anyag tartalma 0·01493 g volt cm³-ként. A száraz anyag nitrogén tartalma 26·15%. A mono és dimetilol karbamid molekulásúlyai (90 és 120), valamint nitrogén tartalmai alapján fenti nitrogén %-ból a keverék molekulásúlya 108·7 volna. A törzsoldatból végzett molekulásúly meghatározások, fagyáspont csökkenéses módszerrel:

1. 9·6 cm³ törzsoldat = 9·457 g víz + 0·1433 g anyag (c), víz (v) 18·474 g; fagyáspontcsökkenés (δ) = 0·088°.

2. 15 cm³ törzsoldat = 14·776 g víz + 0·224 g anyag; 14·940 g deszt. víz; fagyáspont csökkenés 0·1310°.

A molekulásúly $M = 1·86 \times 1000 \frac{c}{v \cdot \delta} = 1. 108·22; 2. 107·02.$

VI. kísérlet. 1·6 mol formaldehid (131 cm^3), 0·08 mol ammónia, 2 perces forralás. Formaldehid tartalom az ammónia hozzáadása után 30·86 %, két perces forralás után 3·84 %, 24 óra múlva 1·84 %. 48 óra múlva kiválás indult meg, a harmadik napon kocsonyásan összeállt. Alkohollal elgyúrva különítettük el. Súlya 16·4 g (15·1 %). Nitrogén tartalma 25·6 %, formaldehid 46·85 %. Vízben kissé zavarosan, de jól oldódott. 60°-on 6 óra alatt súlya 1·8 %-al csökkent, oldódása változatlan. 80°-on 3 órát tovább melegítve súlycsökkenése 1·3 %, vízben már csak zavarosan oldódik. A 60°-on szárított anyagot 125°-on 3 órát tovább melegítve a veszteség 13·9 %, vízben nem oldódik.

VII. kísérlet. Monometilol karbamid. 1·1 mol formaldehid, 0·05 mol ammónia, 1 mol karbamid. 4 óra keverés szobahőmérsékleten. A kezdeti 38·2 % formaldehid tartalom az ammónia hozzáadása után 33·98 %, a karbamid oldása után $\frac{1}{4}$ órával 20·5 %, 1 órai keverés után 12·34 %, 2 órai után 8·60 %, 4 órai keverés után 5·50 % volt. 1 nap múlva lassú kiválás indul meg, 3 nap múlva az oldat erősen zavaros, sűrű. 200 cm^3 alkohollal elkeverve a kivált anyagot leszívattuk. Exszikkátorban szárítva 11·5 g (12·7 %). Nitrogén tartalma 30·1 %, a monometilol karbamidra ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2 = 90\cdot084$) számított érték 31·11 % N. Formaldehid 35·95 %, a számított érték 33·33 %. Vízben a kivált anyag jól oldódott, megszáritva már kissé nehezen.

VIII. kísérlet. Dimetilol karbamid (Hodgins és Hovey szerint). 2·1 mol formaldehid 4 cm^3 telített Na_2HPO_4 és két csepp tömény NaOH oldattal pH 7–8-ra beállítva, 1 mol karbamidot oldottunk fel benne. Másnap a kivált anyagot szűrve, alkohollal mosva és vákuum exszikkátorban szárítva 48 g (40 %). Nitrogén 23·36 %, formaldehid 49·16 %. A dimetilol karbamidra ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2 = 120\cdot11$) számított értékek: 23·33 % N és 50·00 CH_2O .

IX. kísérlet. Dimetilol karbamid. 2·3 mol formaldehidet metilvörösrre 2·15 cm^3 tömény ammóniával semlegesítve még 2·5 cm^3 ammónia hozzá, majd 1 mol karbamid. 4 órai keverés. A kezdeti 38·2 %-os formaldehid tartalom az ammónia hozzáadása után 35·9 %, a karbamid oldása után 27·4 %, 2 órai keverés után 17·6 %, 3 órai után 14·5 %, 4 órai után 13·46 %, 24 óra múlva 8·44 % volt. A második napon a kivált terméket leszívattva és szárítva súlya 54 g (= 45 %). N = 23·45 %, formaldehid 48·88 % (számított értékek: 23·33 % N és 50·00 % CH_2O). A termék vízben kissé zavarosan oldódott, az oldat elég állandó. Sav hozzáadására egy idő múlva oldhatatlan gyanta válik ki.

X. kísérlet. A VIII. kísérletben előállított 5 g dimetilol karbamidot forró piridinben oldottunk, szűrtük. Lehűlve kocsonyás kiválás. Másnap leszívattva benzinnel kimostuk a piridint, szárítás vákuum exszikkátorban, paraffin forgáccsal. 0·9 g, nitrogén 26·62 % (számított érték dimetilol karbamidban 23·33, az eredeti anyagban 23·36 %).

Acetilezési és benzoilezési próbák.

Az előző kísérletekben előállított mono- és dimetilol-karbamidot, illetőleg a keverékeiket igyekeztünk acetil, valamint benzoil származékokká átalakítani, de az összes erre vonatkozó kísérletek eredménytelenek maradtak.

Hidrogénezési próba.

Az I. kísérletben kapott termék vizes oldatban palládiumos csontszén katalizátor jelenlétében hidrogént nem fogyasztott. A termék jégcetben csak részlegesen oldódott és ez az oldat sem fogyasztott hidrogént.

Savas közegben végzett kondenzálások.

XI. a) kísérlet. 2 mol formaldehid, 1 mol karbamid (katalizátor a formaldehidben levő hangyasav). Hosszabb idő múlva az oldat zavaros lett, majd aludt tejhez hasonló lepénnyé állt össze, a tetején kemény kéreggel.

XI. b) kísérlet. 2 mol formaldehid, 1 mol karbamid, 1 cm³ tömény sósav. Melegítésre heves átalakulás indul meg, az oldat magától melegszik, majd habzik. A meginduló kiválás következtében az egész oldat megszilárdul. Az anyag könnyen porrá esik szét.

Állandó oldatok készítése.

Monometilol és dimetilol karbamid keveréket (I. kísérlet terméke) oldottunk fel vízben és a különböző hozzátétek hatását vizsgáltuk.

1—1 g anyagot 10—10 cm³ vízben oldottunk. Az első próba minden hozzátét nélkül készült. A 2. próbában hozzátét 0.1 g glükol, 3.-ban 0.25 g glükol, 4.-ben 0.25 g glicerin, 5.-ben 0.25 g borkősav, 6.-ban 0.25 g cukor, 7.-ben 0.25 g alkohol.

Az első próba vízben gyengén zavarosan oldódott és másnapra kevés pehely ülepedett le. A hozzátétek a 2—6-ik próbában az oldódásban semmi változást nem okoztak. A 7. próbában az alkohol hozzátét másnapra csapadék kiválását idézte elő. Az alkohol tehát az oldat állandóságát veszélyeztette, míg a többiek az oldódásra semmi befolyással nem voltak. Az eltett oldatok félév múlva is változatlanul állandók voltak, csupán az egy napos állás után kivált kevés pehely nem oldódott.

Egy további próbában az állandó oldat alján lévő pelyheket akartuk *Walter* tanácsa szerint CaCl₂ hozzátéttel oldani. A CaCl₂ oldó hatást nem tanúsított.

Annak bebizonyítására, hogy a glükol nem reagál formaldehiddel acetál képzése közben gyengén lúgos közegben, az alábbi kísérletet végeztük:

1 mol formaldehidhez 0.04 mol ammóniát tettünk. 0.1 cm³ oldat fogyaszt 10.55 cm³ n/10 KCN-t; CH₂O = 31.67 %. Ezt az oldatot visszafolyó hűtővel felszerelt készülékben 1 órán át melegítettük. 0.1 cm³ oldat fogyaszt 10.30 cm³ n/10 KCN-t; CH₂O = 30.92 %.

Ugyanezt a kísérletet elvégeztük egy mol glükol jelenlétében. Melegítés után 0.1 cm³ oldat fogyaszt 10.35 cm³ n/10 KCN-t; CH₂O = 31.07 %. Glükol jelenlétében tehát a formaldehid tartalom csökkenése a vak próba formaldehid tartalmának csökkenésénél kisebb. A glükol tehát nem lépett a formaldehiddel reakcióba.

A következő kísérlet sorozat 1:1, 1:2, 1:3 molekulás karbamid és formaldehid arányban készült. Katalizátor 0.04 mol ammónia. A kísérlet glükol hozzátét nélkül, vagy 1 mol glükol hozzátéttel készült. (XII—XVII-ig.)

XII. kísérlet. 1 mol formaldehid, 0·04 mol ammónia, 1 mol glükol, majd 1 mol karbamid. A reakciós keveréket 15 perc alatt 80°-ra melegítettük, majd 88°-on tartottuk. 5 perc múlva gyenge kiválás indult meg, majd további 15 perc alatt a kiválás erősödött. A reakciós keveréket ekkor lehűtöttük és a kivált terméket szűrtük. Súlya 57·4 g (63·8%). A lekötött formaldehid tartalom 0·983 mol volt.

Az elkülönített és foszforpentoxid felett vákuum exszikkátorban szárított termék nitrogén és formaldehid tartalma: 33·56% N és 43·38% CH₂O.

XIII. kísérlet. 1 mol formaldehid, 0·04 mol ammónia és 1 mol karbamid. 15 perc alatt, keverés közben 88°-ra melegítve két perc múlva porszerű kiválás indult meg. Még további 18 percig tartottuk ezen a hőfokon, majd lehűtöttük. Kivált 86·2 g. Kitermelés: 95·8%.

A lekötött formaldehid 0·994 mol volt. A szárított termék nitrogén és formaldehid tartalma: 34·7% N és 42·90% CH₂O.

XIV. kísérlet. 2 mol formaldehid, 0·04 ammónia, 1 mol glükol és 1 mol karbamid 15 perc alatt 88°-ra melegítve. Öt perc múlva kezdődött el a kiválás. További 15 perc melegítés után az oldatot lehűtöttük. A csapadék az oldatban finoman szuszpendálva van.

A leszűrt termék: 11·9 g. Kihasználás: 16·6%. A lekötött formaldehid mennyiség 1·515 mol.

Az elkülönített csapadék nitrogén és formaldehid tartalma: 30·23% N és 38·16% CH₂O.

XV. kísérlet. 2 mol formaldehid, 0·04 mol ammónia, 1 mol karbamid 15 perc alatt 88°-ra melegítve. Három perc múlva zavarosodás. További 17 percig melegítve a reakciós keveréket lehűtöttük és szűrtük. A leszűrt anyag 2·1 g. Kihasználás: 1·75%.

A lekötött formaldehid mennyiség 1·558 mol volt.

Az elkülönített termék nitrogén és formaldehid tartalma: 28·03% N és 40·30% CH₂O.

XVI. kísérlet. Hodgins és Hovey leírása szerint készített, glükollal sztabilizált oldat. 3 mol formaldehid, 0·04 mol ammónia, 1 mol glükol és 1 mol karbamid. 15 perc alatt 88°-ra melegítettük, majd egy óra hosszat ezen a hőmérsékleten tartottuk. A keletkezett 366 cm³ 1·133 fajsúlyú víztiszta állandó oldat szabad formaldehid tartalma 33·93 g, tehát reagált 1·820 mol formaldehid. Az állandó oldatból alkoholos kicsapással és sósavas megsavanyítással különítettünk el termékeket.

Az állandó oldat abszolút alkohollal hígítva megzavarosodik, majd gyöngyházfényű csapadék válik ki. Ez a csapadék nyúlós, de abszolút alkoholban eldörzsölve porszerűvé vált. A porszerű anyag igen nedvszívó és levegőn ragacsossá válik. Egy részét foszforpentoxid fölött vákuum exszikkátorban szárítottuk. A kapott termék nitrogén és formaldehid tartalma: 24·23% N és 40·12% CH₂O.

50 cm³ sztabil oldatot (XVI. kísérlet) 7 cm³ 2 n. sósavval megsavanyítva néhány napi állás után kiválást észleltünk. A kivált csapadékot leszűrve vákuum exszikkátorban szárítottuk.

A termék nitrogén és formaldehid tartalma: 30·31% N és 45·92% CH₂O.

XVII. kísérlet. 3 mol formaldehid, 0·04 mol ammónia és 1 mol karbamid, 15 perc alatt 88°-ra melegítettük, majd egy órán át ezen a hőmérsékleten tartottuk. 305 cm³ 1·142 fajsúlyú víztiszta oldatot kaptunk. Az oldat lekötött formaldehid tartalma 1·812 mol.

Két heti állás után 2·1 g termék vált ki. A termék nitrogén és formaldehid tartalma: 24·83 % N és 47·26 % CH₂O.

XVIII. kísérlet. 3 mol formaldehid, 0·04 mol ammónia és 1 mol glükol egy óráig 85°-on. Az oldat 1 évig állandónak bizonyult. Az oldat készítésekor 1·9 mol formaldehid kötődött meg, vagyis 1·1 mol szabad formaldehidet tartalmazott az oldat.

XIX. kísérlet. 3 mol formaldehid, 1 mol karbamid, 0·04 mol ammónia és 0·1 mol glükol egy óráig 85°-on. A kapott sztabil oldat alján félév múlva kevés pehely vált ki.

XX. kísérlet. 8 mol formaldehid, 0·04 mol ammónia és egy mol glükol, valamint 1 mol karbamid egy órán át 85°-on. A megkötött formaldehid 2·13 mol. Félév múlva is víztiszta oldat.

XXI. kísérlet. 3 mol formaldehid, 0·04 mol ammónia, 2/3 mol glicerín, valamint 1 mol karbamid egy órán át 85°-on. A reakció folyamán 1·8 mol formaldehid kötődött meg. Az oldat félév múlva sem mutat kiválást.

XXII. 8 mol formaldehid, 0·04 mol ammónia, 2/3 mol glicerín és 1 mol karbamid 85°-on egy óra hosszat. A megkötött formaldehid mennyisége 2·17 mol. Az oldat félév múlva is állandó.

XXIII. kísérlet. 3 mol formaldehid, 0·04 mol ammónia, 1/4 mol cukor és 1 mol karbamid egy órán át 85°-on. Az oldat félév múlva is állandó.

XXIV. kísérlet. 8 mol formaldehid, 0·04 mol ammónia, 1·4 mol cukor, valamint 1 mol karbamid 85°-on 1 óra hosszáig. A reakció folyamán elfogyasztott formaldehid mennyisége 2·15 mol. Az oldat félév múlva is állandó.

XXV. kísérlet. 3 mol formaldehid, 0·04 mol ammónia, 1 mol K-Na-tartarát, 1 mol karbamid egy órán át 85°-on. Az oldat félév múlva is állandó.

XXVI. kísérlet. 3 mol formaldehidet, 0·1 mol borkősavval és és 0·04 mol ammóniával öt percig melegítettünk, majd 1 mol karbamid hozzáadása után 75°-on tartottuk az oldatot. Két-három perc múlva fehér kiválást észleltünk, de további tíz perc múlva az erősen kevert oldatban a csapadék oldódott. Egy óra múlva a terméket lehűtöttük. A gyengén opalizáló, majdnem tiszta oldatból félév múlva kevés pehely vált ki, különben állandó.

XXVII. kísérlet. 3 mol formaldehid, 0·04 mol ammónia, 1 mol karbamid, 1 mol alkohol, 60–70°-on fél óra múlva fehér porszerű kiválás keletkezett. A lehűtött oldat további állás folyamán nem bizonyult állandónak. Az eltett oldatban a kiválás egy félév múlva is porszerűen felrázható.

XXVIII. kísérlet. 3 mol formaldehid, 0·04 mol ammónia, 1 mol alkohol oldatát egy kis ideig melegítettük, majd 1 mol karbamidot adtunk hozzá és egy óráig 70°-on tartottuk. Állandó oldat, 10 nap múlva ugyan kevés pehely látható az alján, azonban komolyabb kiválás még féléves állás után sem észlelhető.

Szerves oldószerekben oldódó termékek előállítása.

Hidegen szerves oldószerekben sem a dimetilol, sem a monometilol karbamid nem oldódik. Sikerült a dimetilol karbamidot alkoholban feloldani az alábbi eljárás szerint.

25 g butilalkoholhoz 1 csepp tömény sósavat adunk, majd 5 g dimetilol karbamidot oldunk fel benne kb. 30°-on. A dimetilol karbamidnak butilalkokolos oldata egy heti megfigyelés alatt állandónak bizonyult.

Az előbb ismertetett módon dimetilol karbamid butilalkokolos oldatát állítottuk elő, majd 250 cm³ benzinnel hígítva a kivált terméket leszűrtük, benzinnel mostuk és vákuum exsikkátorban szárítottuk. A termék nitrogén és formaldehid tartalma: 26·75 % N és 43·00 % CH₂O.

A butilalkokolos oldat bizonyos mértékig hígítható volt benzollal, toluollal, acetonnal és amid-acetáttal. Benzin a dimetilol karbamidot az oldatból kicsapja. A butilalkohollal készített oldathoz hasonlóan a dimetilol-karbamidot denaturált szeszben oldottuk, 40–50°-on. A kapott tiszta oldat egy hétig állandónak bizonyult.

Kísérletet végeztünk dimetilol karbamidnak gyengén sósavas toluolban való oldására, azonban a dimetilol karbamid nem oldódott. Hasonló próbát végeztünk amid-acetáttal. Az oldási próba benzinnel hígítva kiválást mutatott, vagyis a dimetilol karbamid gyengén sósavas amid-acetátban részben oldódott, de sokkal kisebb mértékben, mint alkoholokban.

XXIX. kísérlet. Hodgins és Hovey szabadalma szerint próbáltunk kondenzációs terméket előállítani alkoholos közegben. 3 mol formaldehid és 200 g butilalkohol keverékét normál KOH-dal pH = 8–9-re állítottuk be, 1 mol karbamidot adtunk hozzá, autoklávban 100°-ra melegítettük és 1 óráig tartottuk 100°-on. Kihűlés után a gyengén zavaros oldatot üveglombikba öntöttük és foszforsavval pH = 5·5-re állítottuk be. A vizet és butilalkoholt 100 mm Hg oszlop nyomáson 65–70°-on nyolc óra alatt ledestilláltuk. A kapott termék átlátszó, sárgás színű gyanta. Alkoholokban részben oldódott, benzinben, benzolban, toluolban nem.

A gyantát dörzscsészében benzinnel többször szétnyomkodtuk, amíg porszerűvé vált. Ezután leszűrtük, benzinnel kimostuk, majd szárítottuk. A termék nitrogén és formaldehid tartalma: 21·72 % N és 50·56 % CH₂O.

Formaldehid meghatározás (Schulek szerint):

150 cm³-es titráló edénybe 50 cm³ n/10 KCN oldatot mérünk be, 5 cm³ 30 %-os MgSO₄ oldatot adunk hozzá, majd az 5–10 cm³ vizsgálandó formaldehid oldatot adjuk hozzá állandó keverés mellett. Egy-két perc múlva a pelyhes csapadékot 1 g pro analysi ammonium-kloriddal feloldjuk, egy rögzített és 2–3 csepp 10 %-os ammóniát adunk hozzá. A KCN felesleget 0·05-n ezüstnitrát oldattal gyorsan visszatitráljuk, míg egy el nem tűnő, 1–2 percig megmaradó zavarodás keletkezik. 1 cm³ n/10 KCN = 0·003002 g CH₂O.

Szilárd anyagból, így metilol, vagy metilén származékból a formaldehid tartalom úgy határozható meg, hogy előzőleg konc. sávvá a formaldehidet lehasítjuk, majd vízgőzzel áthatjuk:

0.5—1 g anyagot Kjeldahl-lombikba mérünk be, majd 30—40 cm³ vizet és 12 cm³ szirup sűrűségű foszforsavat (83 %-os) adunk hozzá. A Kjeldahl-lombikon vízgőzt vezetve át, a desztillációt addig kell folytatni, amíg a párlat néhány cseppje fukszin-kénessavval már nem ad piros színreakciót. 500 cm³ párlat ennek elérésére mindig elegendő szokott lenni. Ezért 480 cm³ párlatot fogunk fel és 500 cm³-es normál lombikban feltöltjük. A formaldehid meghatározáshoz 50 cm³-t kipipetázunk és a fenti módszer segítségével megcíméljük.

* * *

A kísérleteket a Goldberger-alapítvány anyagi támogatásával végeztük, amiért hálás köszönetet mondunk.

Über die Additions- und Kondensationsprodukte von Harnstoff und Formaldehyd.

Im ersten Teil der Arbeit befassen sich die Verfasser mit Metilolderivaten, die in schwach alkalischen Medien, kalt, mit der Hilfe von verschiedenen Katalysatoren dargestellt wurden. Mit Hilfe von Molekulargewichtsbestimmung, Stickstoffbestimmung und Formaldehyd-Abspaltung wird es bewiesen, dass in den genannten, kalten, schwach alkalischen Medien aus Formaldehyd und Harnstoff ein Gemisch von Monometilol- und Dimetilolharnstoff entsteht. Diese Metilol-derivate lassen sich, in Wasser oder Eisessig gelöst, nicht hydrieren. Die Acetylierung von Metilolverbindungen gab unlösliche Harze und die in alkalischen Lösungen vollzogene Benzoylierungsversuchen lassen erkennen, dass die Metilol-Gruppen nicht reagieren.

Der Dimetilolharnstoff ist in siedenden Pyridin löslich, nach der Abkühlung aber scheidet er sich nicht krystallinisch aus. Am Siedepunkt des Pyridins verändert sich der Dimetilolharnstoff in kleinem Maasse.

Die Verfasser studierten in weiterem die Darstellung des Harzes in saurem Medium. In den Literaturangaben wird der Harnstoff-Formaldehyd — Harz als eine unregelmässige Verbindung von achtgliedrigen Ringen betrachtet. Es ist aber möglich, dass der Harz aus vier-, sechs-, zehngliedrigen und im Allgemeinen aus paargliedrigen Ringen zusammengestellt ist.

Im zweiten Teil der Arbeit wird die Bereitung von stabilen Lösungen besprochen. Die wässrige Lösungen von Metilolderivaten erwiesen sich stabil.

Nach der Vorschrift von *Hodgins* und *Hovey*¹ wurde eine stabile Lösung aus ein Mol Harnstoff, drei Mol Formaldehyd, 0.04 Mol Ammonia und ein Mol Glykol, durch einstündige Erwärmung hergestellt. In einer Serie von Versuchen wurde bewiesen, dass die stabilisierende Wirkung hauptsächlich von dem Überschuss des Formaldehyds abhängt, andererseits der stabilisierend wirkende Glykol baut sich nicht in die Metilol-derivate ein. Es bildet sich kein Acetal aus Formaldehyd und Glykol im schwach alkalischen Medium, wie das *Hodgins* und *Hovey* behaupteten.

Es ist gelungen stabile Lösungen auch in Gegenwart von wenig Zucker, Weinsäure, Glykol, Alkohol bei einem Überschuss von Formaldehyd herzustellen.

Im dritten Teil der Arbeit werden die in organischen Lösungsmitteln löslichen Harnstoff-Formaldehyd Derivate behandelt. Es ist gelungen den Dimetilolharnstoff in wenig salzsäurehaltigen Alkohol kalt, oder in mässiger Wärme aufzulösen. Die so hergestellte Lösung erweist sich mit Nitrocellulose-Lacken verträglich.

Nach einem Patent² wurde ein Harz im butylalkoholischen Medium hergestellt. Die Analysendaten zeigten, dass der Butylalkohol im Harze höchstens nur in geringer Masse eingebaut werden kann.

(Aus dem Textilchemischen Institut der Technischen Hochschule Budapest.)

Zoltán Csűrös und Endre Zalay.

¹ Ind. Eng. Chem. **31**, 673 (1939).

² T. S. *Hodgins* u. A. G. *Hovey* (Reichhold Chemicals, Inc.): Amer. P. 2,227,223; Chem Zbl. **1941**, II. 672.

Könyvismertetés.

Wagner G.: Gasanalytische Praktikum. Deuticke F., Wien, 1942. VII + 119 lap, 59 ábrával. RM 5.—.

Rövid történelmi áttekintés után a bevezető részben megindokolja a szerző a gázelemzési módszereknek elnevezési, gázgravimetriás és gáztitrációs eljárásokra való felosztását. Ezután rövidre fogott fejezetekben tárgyalja a gáztörvényeket, a gáz mintavételt, a gáztároló készülékeket, a nagy nyomás alatt tárolt gázokat, a nyomáscsökkentő szelepeket, áramló gázok mennyiségének mérését, a zárófolyadékokat, gázbürettákat, csapok és köszörűletek kenőanyagait, gázpipettákat, gázelemzés elvégzéséhez általános munkamenetet és végül a Bunte-bürettát.

A részletes részben egymásután következő gázokkal foglalkozik: széndioxid, oxigén, szénoxid, hidrogén, metán, etilén, acetilén, nitrogén, nitrogénoxid, kénhidrogén és kéndioxid. Mindegyiknél először a jellemző adatokat adja meg, majd a kimutatásukra és mennyiségi meghatározásukra alkalmas módszereket tárgyalja. Megfelelő helyen beiktat fejezeteket a kondenzációs-, desztillációs-, deszorpciós gázelemzésről és más különleges módszerekről. A könyv végén található adatok vízgőznek, benzolgőznek, higanygőznek meghatározására gázokban, a nemesgázok meghatározásáról és a mikrogázelemzésről.

A kis terjedelem ellenére sok ismeret van röviden és világosan feltálalva, ami a szerző nagy tapasztalatára, főleg az oktatás terén, mutat. A szerző könyvével a vegyészhallgatóknak a gázelemzés elsajátításához kívánt segédeszközt nyújtani, de elérte azt is, hogy a gyakorlatban állónak is sok értékes felvilágosítással szolgál.

Staudinger H.: Organische Kolloidchemie. 2. kiadás. Vieweg kiadás, 1941. VIII + 243 lap, 26 ábrával. RM 11'60.

Kell-e jobb ajánlás egy munkához, mint az, hogy az első kiadást már másfél év után követte a második. Terjedelme az elsőhöz képest 58 lappal nagyobb, tartalmaz új fejezeteket és a régiéket is részben átdolgozottak.

Aki szerves kolloidkémiával, a makromolekulák kémiájával foglalkozik, annak Staudinger munkája, az adatok bősége és ezeknek áttekinthető rendszerezése miatt nélkülözhetetlen. A világos, iránytszabó fogalommeghatározások, a kolloidok új beosztása, a nagymolekulájú anyagok terén a gyér ismeretek alapján keletkezett zavarnak világos és könnyen érthető kibogozása, a pompás utalások, hogy miért fontos a nagy molekulák nagyságának és felépíttetésének ismerete a fizikai és kémiai sajátságok változása szempontjából, a régi kutatásoknak és felfogásoknak az új ismeretekkel és tanokkal való párhuzamba állítása, mind-mind olyan dolgok, melyek a könyv olvasását érdekessé teszik és úgy az elméleti, mint a gyakorlati szakember számára tanulságosak és hasznosak.

Jelentés a Kir. Magyar Természettudományi Társulat kémiai szakosztályának 1943. évi január hó 26-án, február hó 23-án és március hó 30-án tartott 330., 331. és 332. üléséről.

330. Doby Géza elnök üdvözölte a megjelent tagokat és vendégeket, majd felkérte *Náray-Szabó Istvánt* „A perowskitok szerkezete” c. előadás megtartására. Előadó ismertette röntgensugarakkal folytatott kristályszerkezet kutatásait, melyeknek eredményeként kimutatta, hogy a perowskitok rácsa eddig hibásan volt megállapítva. Ezután *Szabó Zoltán* „A szén és hidrogén egyensúlya 1100—2600 C° hőmérsékleten” c. előadásában beszámolt az intézetében végzett kutatómunkáról, mely értékes eredményekre vezetett. *Schay Géza* hozzászólásával és az előadó válaszával az ülés véget ért.

331. Doby Géza elnök az ülés megnyitása után felkérte *Schulek Elemért* „Néhány 2-methyl-1-4-naphtochinon, illetve methyl-naphtohidrochinon származék kvantitatív meghatározásáról” és „Az α -tocopherol, a 2-3-5-trimethyl-6-(-3'-7'-11'-15'-tetramethyl) hexadecil-p-benzochinon (tocopherolchinon) és az acetyl- α -tocopherol cerimetriás méréséről” c. előadásának megtartására. Az előadó *Rózsa Pál* munkatársával végzett munkája eredményéről számolt be, mely tisztán elemzési céllal indulva érdekes szerves preparatív eredménnyel is járt.

332. Doby Géza elnök üdvözölte a megjelenteket, azután *Müller Sándor* „A di-isoegenol típusú vegyületek phenylhidriden szerkezete” c. előadását tartotta meg. *Széki Tibor* hozzászólása után az ülés véget ért.

Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le a félív egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefelelenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszővegezés nélkül.**

Minden kézírathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen nyelvű kivonat.

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelelenyomatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi nyilv. r. tanárhoz küldendőek (Budapest, XI. Szent Gellért tér 4.).

A Chemiai Szakosztály előadó üléseit (a nyári szünet kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környékbeli Tagtársainknak és előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvastatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki a dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendes tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás **rend-**

szerint félóránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömört rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.

Felelős szerkesztő és a kiadásért felelős: DR. PLANK JENŐ.
BUZÁROVITS GUSZTÁV KÖNYVNYOMDÁJA ESZTERGOM.
Felelős nyomdatulajdonos: PHILIPP JÓZSEF.

204

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIAI SZAKOSZTÁLYA

DOBY GÉZA
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BINDER-KOTRBA GÉZA CSÜRÖS ZOLTÁN MAUTHNER NÁNDOR
SZÉKI TIBOR VARGA JÓZSEF ZEMPLÉN GÉZA
BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1943. MÁJUS—JÚNIUS

XLIX. ÉVFOLYAM, 5—6. FÜZET

BUDAPEST
KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
(BUDAPEST, VIII., ESTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1943

TARTALOM.

	Oldal
<i>Soós József</i> : Vizsgálatok a nitrogén meghatározásáról Kjeldahl szerint	81
— Die Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl	100
<i>Takács Imre</i> : A merkurojodát-elektrod viselkedése és néhány jodátoldat aktivitása. (Folytatás és vége.)	100
— Verhalten der Merkurojodat-Elektrode und Aktivität der Jodatlösungen	108
<i>Szabó Zoltán</i> : Gázanalitikai problémák	109
— Gasanalytische Probleme	113
<i>Békésy Miklós</i> : Néhány újabb laboratóriumi eszközről	114
Jelentés a Szakosztály üléseiről	120
Megjegyzés a „Mikromódszer nagymolekulájú szerves anyagok molekulásúlyának meghatározására“ c. közleményhez	120



Vizsgálatok a nitrogén meghatározásáról Kjeldahl szerint.

Soós József-től.

(Készült a József Nádor Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Mezőgazdasági Kémiai Intézetében.)

Bevezetés.

Az intézetünkben évek óta folyó nitrogénkutatás terelte figyelmet az analitikai eljárások kritikai áttekintésére. Ezek közt legfontosabb az összes N-t meghatározó Kjeldahl-módszer.

Az N-t égetéssel meghatározó eljárások ugyanis aprólékos munkát, nagy gyakorlatot kívánnak, hosszadalmasak, tömegben nem végezhetőek, a N analízis viszont egyes laboratóriumoknak számban és fontosságban egyre növekvő, mindennapi feladata lett s ezért hamar megindult a kutatás a gyakorlati követelményeknek megfelelőbb módszer után.

Az eljárás alapelyét korának kutatói nyomán indulva 1883-ban J. Kjeldahl rakta le. Ő forró, tömény H_2SO_4 -val roncsolta a szerves anyagokat, miáltal azok N tartalma $(\text{H}_4\text{N})_2\text{SO}_4$ alakban megkötődött. Méréseinél azonban tapasztalta, hogy a módszer nem minden esetben használható, a sav jellegű N vegyületek kivételt képeztek, sőt szerves vegyületek roncsolásakor is sok esetben N veszteség volt tapasztalható. A HNO_3 elillanása következtében beálló N veszteség csökkentésére Kjeldahl próbált kevés cukrot adagolni. *Asbóth* benzooesavat, mások olajat, keményítőt, naftalin-szulfósavat, szulfó-rozolsavat ajánlottak, azonban ezekkel a N veszteséget csak csökkenteni lehetett, megszüntetni nem.

A Kjeldahl-módszert összes N meghatározásra alkalmassá tulajdonképpen *Jodlbauer* tette, aki a benzooesav helyett fenolt alkalmazott és a keletkező nitrovegyületet Zn-vel aminovegyületekké redukálta. *Förster* a nitro-fenol redukálására $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ot ajánlott, *Scowell* a fenol-kénsav helyett szalicilsavat kezdett használni Zn redukcióval, *Förster* is jobbnak találta a szalicilsavat, redukálására azonban $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ot alkalmazott.

Később a többértékű fenolokra is ráterelődött a figyelem, *Margosches* és *Scheinost* a rezorcint és floroglucint ajánlotta nitrát-N meghatározására, *Sisley* és *David* pedig a redukáló fenolokat, a pirokatechint, a pirogallolt és a hidrokinont.

A szerves vegyületek roncsolódási folyamatának gyorsítására Kjeldahl a forró H_2SO_4 -ba poralaku KMnO_4 -ot adagolt, de a roncsolásnak nagyon ellentálló anyagoknál a füstölő H_2SO_4 és P_2O_5 hasz-

nálatát is javasolta. *Ulsch* CuO -ot és PtCl_4 -ot együtt alkalmazott, *Jodlbauer* pedig egyedül PtCl_4 -ot. *Arnold* a CuSO_4 -ot és Hg -t ajánlotta s *Gunning* használt először a roncsolás gyorsítására K_2SO_4 -ot.

Bredig és *Brown* a Hg_2SO_4 , CuSO_4 , FeSO_4 , NiSO_4 , K_2SO_4 , CoSO_4 , MgSO_4 , P_2O_5 , MnSO_4 , CdSO_4 katalizátorok hatását hasonlított össze és megállapította, hogy legerélyesebb hatású a HgSO_4 , utána a CuSO_4 következik, a K_2SO_4 pedig a H_2SO_4 forrpontját emelte, *Salkovszki* a Hg -nak acetát alakban való adását ajánlotta, mert így gyorsabb hatású. *Neuberg* igen nehezen roncsolódó anyagokhoz oxidálást is ajánlott a roncsolás gyorsítására $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Na_2O_2 , MnO_2 , V_2O_5 segítségével. *Migault* H_2O_2 -ot alkalmazott, *Mears* és *Hussey* szerint pedig kis mennyiségű 60%-os HClO_4 a roncsolást nagyon meggyorsítja a nélkül, hogy az eredményt rontaná. *Sborowsky* a HgJ_2 -ot erélyesebbnek találta a fém Hg -nál, *Parri* pedig a V_2O_5 -ot CuO -dal együtt alkalmazta.

Margosches és *Scheinost* MoO_3 -ot ajánlott, *Lundin* és *Ellburg* H_2O_2 -ot és H_3PO_4 -at használt és bizonyította, hogy az $(\text{H}_4\text{N})_2\text{SO}_4$ nem oxidálódott.

Lauro 0.1–0.2 g Se -t alkalmazva azt találta, hogy gyorsabb hatású a Hg - és Cu -nél, hasonló eredménnyel használták a Se -t: *Reich*, *Scharrer*, *Asthon*, *Piper* és még mások, végül *Milbauer* és követői a roncsolás gyorsítására Se és Hg együttes alkalmazását ajánlották.

A H_2SO_4 -as közegből a H_3N -t *Kjeldahl* lúggal szabadította fel és Zn darabkák hozzáadásával desztillálta. *Arnold* feltárás után a Hg -t K_2S -dal választotta le. *Dafert* közönséges desztillálás helyett a vízgőz desztillációt ajánlotta. *Neuberg* K_2S helyett a Hg leválasztására előbb $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ot, később kálium-xantogenátot javasolt, *Andersen* és *Norman Jensen* pedig, hogy a leválasztás után kénvegyületek átdestillálását megakadályozza, CuSO_4 -ot alkalmazott.

Kjeldahl az átdestilláló H_3N -t normál H_2SO_4 -ban fogta fel és a felesleget KJO_3 és KJ jelenlétében $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -tal titrálta. Követői azonban ezt elvetették és a fölös savat lúggal titrálták. Az H_3N -t specifikusan lehet mérni *Nessler* reagenssel, mert K_2HgJ_4 lúgos oldattól kevés H_3N csak sárga színeződést ad, amelynek erőssége mérhető. Végül *Winkler* a H_3N meghatározására közvetlen titrálási módot ajánlott, amely szerint az H_3N bórsav vizes oldatában fogható fel s így kongo- vagy metilorange jelenlétében savval közvetlenül mérhető.

A *Kjeldahl*-módszer történetének áttekintése után természetesen vetődik fel a kérdés, hogy mi ment át a felsorolt kutatók munkájából a gyakorlatba. Ha bármely nagyobb analitikai munkában vagy laboratóriumi kézikönyvben az összes N -t meghatározó *Kjeldahl* eljárást fellapozzuk, abban a *Jodlbauer*—*Förster*—*Scowell*-től való fenollal vagy szalicilsavval nitráló és Zn -kel vagy $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -tal redukáló eljárást találjuk azzal a figyelmeztetéssel, hogy ezek a módszerek azonban csak teljesen vízmentes anyagok vizsgálatakor adnak jó eredményt, kevés víz már jelentős N veszteséget okoz.

Mindenekelőtt megállapíthatjuk, hogy ezek az eljárások több mint ötvenévesek. Az azóta ajánlott módosításokból a gyakorlatba

nem ment át semmi, holott valószínűtlennek látszik, hogy ezek mind értéktelenek lettek volna. Az is feltűnő, hogy két nitrálható és két redukáló anyagra vonatkozóan szabad választást engednek, ami négy változatot: fenol + Zn, fenol + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, szalicilsav + Zn, szalicilsav + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tesz lehetővé. Arra nézve azonban, hogy adott esetben melyiket használjuk, vagy melyik pl. az általánosanabb érvényű, tájékoztatást nem találunk. Végül a bizonytalanságot tetőzi az, hogy a módszerek csak vízmentes anyagok vizsgálatakor adnak jó eredményt. A Kjeldahl eljárás pedig a gyakorlaté, a fontossága óriási az alkalmazott kémia területén, mezőgazdasági és ipari laboratóriumokban, élettani intézetekben stb., azonban az ott vizsgált anyagok úgyszólván mindig bizonyos mennyiségű vizet tartalmaznak. Ezeket beszárítani N veszteséggel egyértelmű, nedvesen vizsgálva pedig a megadott eljárások nem szolgáltatnak jó eredményt. Ezek az összes N-t meghatározó módszerek tehát nem elégítik ki a gyakorlat követelményeit.

Vizsgálati módszerem.

Munkám céljaul az elmondott okokból a *Kjeldahl* módszer tökéletesítését tűztem ki. Az eljárás alapelvét, a H_2SO_4 -as roncsolást megtartottam és céloom volt vizsgálataimban az összes eddig alkalmazott anyagokat használni, viszont gondolatmenetben a Kjeldahl óta végzett kutatásoktól függetlenül igyekeztem olyan összes N-t meghatározó eljárást találni, amely a gyakorlat kívánalmait kielégítse és általános érvényű, megbízható, nemcsak vízmentes, de lehetőleg jelentős víztartalmú anyag vizsgálatakor is pontos, gyors, olcsó és egyszerű legyen.

Vizsgálataimban, ha a N-tartalom ismeretes volt, a vizsgálandó anyagból 10 mg N-t tartalmazó mennyiséget mértem a szokásos 750 cm³-es roncsoló lombikba. Általában 20 cm³ tömény H_2SO_4 -val roncsoltam teljes elszíntelenedésig. A lehűlt lombikba 300 cm³ deszt. vizet adtam és pár apró darab horzsakövet, majd teljes lehűlés után 110 cm³ 40%-os Na(OH)-dal a H_3N -t felszabadítva egyszerű desztilláló berendezésen desztilláltam. Szedőnek 200 cm³-es rövidnyakú mérőlombikot használtam, amelybe előzőleg 20 cm³ n/10 HCl-at mértem. Egyenletes forralással kb. 150 cm³-t desztilláltam át s azután a szedőt a jelig feltöltöttem.

Az H_3N felfogását azért végeztem így, mert meghatározására a koloriméteres módot választottam, ugyanis súlyt helyeztem arra, hogy az átdestillált H_3N -t specifikusan mérjem.

A szükséges Nessler-oldatot a következő módon készítettem. 12 g HgCl_2 -ot 100 cm³ forró deszt. vízben oldottam. Hozzáadtam 14,8 g KJ-ot 100 cm³ deszt. vízben oldva. Kihűlés után a vörös HgJ_2 csapadékot 3 × 40 cm³ hideg deszt. vízzel mostam és 10 g KJ telített oldatában feloldottam. Ezután 40 g K(OH) tömény hideg oldatát öntöttem hozzá és az egészet 200 cm³-re feltöltöttem. 2—3 napi állás után az oldat teljesen megtisztult és használható volt.

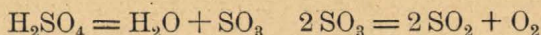
A méréshez a desztillátumból 10 cm³-t 100 cm³-es mérőlombikba pipettáztam, adtam hozzá kb. 65 cm³ deszt. vizet, 2 cm³ Nessler-oldatot és a jelig feltöltve összeráztam.

Mérő alapoldatnak ismert töménységű $(\text{H}_4\text{N})\text{Cl}$ -oldatot használtam. Ez úgy készült, hogy pro anal. $(\text{H}_4\text{N})\text{Cl}$ -ből 0.19094 g-ot 1 l-es mérőlombikba vittem és durva beállítású n/100 HCl hozzáadásával az $(\text{H}_4\text{N})\text{Cl}$ -ot feloldva, a jelig feltöltöttem. Az $(\text{H}_4\text{N})\text{Cl}$ oldására víz helyett azért használtam n/100 HCl-ot, mert a vizes oldat csak frissen volt használható, rövid állás után penészek szaporodtak el benne, míg a kevés HCl-ot tartalmazó oldat állandónak bizonyult. Az alapoldatból 10 cm³ 0.5 mg N-t tartalmazott, ezt 100 cm³-es mérőlombikba vittem és a továbbiakban teljesen a próbákhoz hasonlóan bántam vele, tehát felhígítva Nessler-oldatot adtam hozzá és a jelig feltöltöttem.

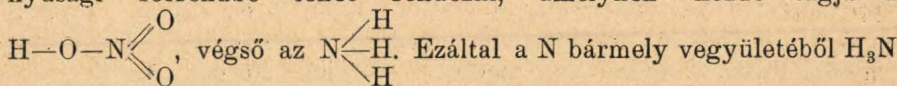
Az összehasonlítást Duboscq-rendszerű koloriméterrel végeztem, sötét szobában, a fényt 100 Dlm.-es opálizzó szolgáltatatta homályos üveglapon keresztül. A készülék leolvasási alsó hibahatára $\pm 0.1\%$ volt.

A roncsolás.

A H_2SO_4 -val való főzés, ha vegyi folyamatát tekintjük, tulajdonképpen savanyú közegben lefolyó lassú égés. A H_2SO_4 ugyanis forrás közben lassan bomlik a következő módon:



tehát a lassú oxidáció a SO_3 rovására történik. A roncsolás célja az, hogy a vegyületek N tartalma H_3N -vá alakulva mint $(\text{H}_4\text{N})_2\text{SO}_4$ kötődjék le, a vegyületek O tartalma pedig CO_2 -dá égjen el. A N tartalomnak H_3N -vá való átvitele azonban nem könnyű feladat. A N kismértékben negatív, nagyon semleges elem. Vegyületeinek jelleme attól függ, hogy vegyértékei mivel vannak lekötve. Ha a vegyértékek legalább részben O-hez vannak kapcsolva, a vegyület savanyú, ha semleges atomokkal van lekötve semleges vagy gyengén lúgos, ha részben H-nel lekötött, kifejezetten lúgos hatású. A N vegyületeket ezért vegyértékeinek lekötöttsége szerint olyan savanyúsági sorrendbe lehet rendezni, amelynek kezdő tagja a



csak úgy lehet, ha vegyértékei negatív vagy semleges atomok helyett H-nel kötődnek le.

Sokféle N vegyület H_2SO_4 -as roncsolása alapján tapasztalataim a következők. Ha a N vegyületben H nincs, H_3N sem keletkezik, viszont ha a molekulában N-en kívül elég H is van pl. C-hez kötve, akkor intramolekulás redukció által már keletkezik H_3N . Ez azonban csak akkor következik be, ha a vegyület roncsolódik. Azok a N vegyületek ugyanis, amelyekben a N vegyértékéhez O is kapcsolódik, savanyú kémhatásúak és gyakran alacsony forráspontúak, ezért a melegedő H_2SO_4 -ból a roncsolódás előtt részben vagy teljesen elillanhatnak. Ott azonban, ahol a N vegyértékei C-hez kapcsolódnak, vagy legalább részben H-hez a vegyi jelleg semleges vagy lúgos s így teljes roncsolódáskor és elég H jelenlétében kvantitatív H_3N keletkezés tapasztalható.

Az elmondottakkal tulajdonképpen az összes N-t meghatározó

eljárás elméleti megoldása adva van nascens H segítségével. Ugyanis ha a hideg H_2SO_4 -as közegben a vegyületek N-jéről a kapcsolt negatív atomokat H-nel kicseréljük és a fejlődő H roncsolódás közben is leköti a felszabaduló vegyértékeket, a vizsgálati anyag N-je teljesen H_3N -vá alakul. Az eljárás így kétségtelenül a legegyszerűbb lenne, ha a H_2SO_4 -as közegben lefolyó redukció a fent leírt módon tökéletesen végbemenne.

Vizsgálati anyagnak a legsavanyúbb N vegyületet választottam KNO_3 alakban adagolva azzal az elgondolással, hogy ha találok olyan eljárást, amely ezt tökéletesen H_3N -vá alakítja át, az természetszerűen minden más kevésbé savanyú N vegyületnél is kifogástalan eredményt szolgáltat. A legfontosabb szervesetlen redukáló anyagokkal végzett vizsgálataim eredményeit a következő táblázat mutatja:

10 mg NO_3 -N 10 cm^3 vízben +20 cm^3 cc. H_2SO_4 + 10 g K_2SO_4 + 2 g redukáló anyag, roncsolva.

Redukáló anyag	N mg	Redukáló anyag	N mg
K_2S pro balneo	8.15	Zn	4.76
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	7.15	Devarda ötvözet	4.53
Na_2S	6.84	Sb	4.13
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	5.58	Sn	3.21
S	1.24	Pb	3.20
KJ	3.37	Mg	1.83
Cd	8.03	Mn	1.11

Nem volt használható redukálásra a Cu, Ni, Co, Cr, mert szulfátjuk színes, ami a roncsolás megfigyelését akadályozta, továbbá a Fe és Ti, mert szulfátjuk H_2SO_4 -ban rosszul oldódik s emiatt melegítéskor a lombik tartalma sötömmégre meredt, a Ca pedig N-t tartalmazott.

Az alkalmazható redukálóanyagok hatásukban különbözők voltak. A K_2S pro balneo, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, Na_2S , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ könnyen oldódva hidegen redukáltak, roncsoláskor a redukció már gyenge volt. A KJ hidegen és gyenge melegítéskor, a S pedig csak a forró H_2SO_4 -ban fejtett ki redukáló hatást. A fémek közül a Mg és Cu hidegen, a többiek általában tömény H_2SO_4 -as közegben hidegen kevésbé, melegítve, vagy víz jelenlétében jobban oldódtak.

A redukálás eredményeit áttekintve megállapíthatjuk, hogy a próbák közül egyik sem kvantitatív. A S-t tartalmazó redukálóanyagok általában nagyobb eredményt adtak, mint a fémek. A legjobbnak a K_2S pro balneo bizonyult, a Na_2S kisebb eredményét valószínűleg a kristályvíz és a rátapadt nedvesség okozta. Hasonló módon a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ eredménye a kristályvíz miatt kerülhetett a nagyobb O tartalmú $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ mögé. A Förster nyomán eddig redukálásra használt $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tehát az elemi S kivételével a S-t tartalmazó redukálóanyagok közül a leggyengébbnek bizonyult. A KJ redukálása nagyon ingadozó volt, hasonló módon megismételt próbák nagyobb és kisebb eredményt is adtak valószínűleg a némileg más körülmények miatt. A fémek közül nagyon kiválik a K_2S pro balneo eredményével gyakorlatilag egyező Cd. Az utána következő Zn, melyet Jodlbauer nyomán eddig általánosan használtak, majdnem csak felényi eredményt ad.

Annak vizsgálatára, hogy az alkalmazott anyagok növekvő vízmennyiség jelenlétében hogyan redukálódnak, a legjobbaknak bizonyult anyagokkal elvégeztem a próbákat 20 és 30 cm³ víz jelenlétében. Az eredményeket a következő táblázat és a belőle készített 1. számú ábra mutatja.

10 mg NO₃— N + 20 cm³ cc. H₂SO₄ + 10 g K₂SO₄ + 2 g redukáló anyag, roncsolva.

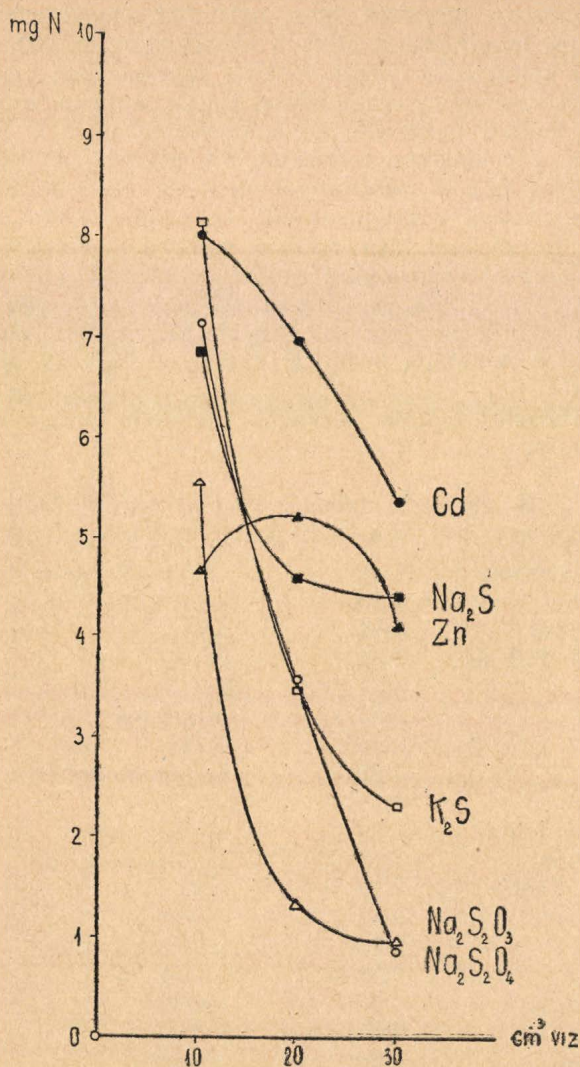
Red. a.	10 cm ³ vízben N mg	20 cm ³ vízben N mg	30 cm ³ vízben N mg
K ₂ S p. b.	8·15	3·51	2·17
Na ₂ S ₂ O ₄	7·15	3·57	0·96
Na ₂ S	6·84	4·60	4·44
Na ₂ S ₂ O ₃	5·58	1·37	1·01
Cd	8·03	6·98	5·36
Zn	4·76	5·31	4·13

A S tartalmú redukálóanyagok közül a legjobb eredményű K₂S pro balneo és Na₂S₂O₄ hatása a hígítással egyenletesen és nagymértékben csökken. A Na₂S redukálása a hígítással előbb erősen, aztán kevésbé csökken, igen hasonlóan a Na₂S₂O₃ jóval gyengébb redukáló erejéhez. A két fém közül a Cd redukálása a hígítással kisebb mértékben és egyenletesen csökken, míg a sokkal gyengébben dolgozó Zn 20 cm³ víz jelenlétében, tehát 50%-os H₂SO₄-as közegben redukált legjobban.

Ezután a szervetlen anyagok redukáló erejét különböző módon növelni próbáltam, az eredményeket a következő táblázat mutatja.

10 mg NO₃— N 10 cm³ vízben + 20 cm³ cc. H₂SO₄ + 10 g K₂SO₄ + redukálóanyag, roncsolva.

Redukáló anyag	N mg
1. 2 g K ₂ S pro balneo + 2 g Cd	8·31
2. 2 g Na ₂ S ₂ O ₄ + 2 g Cd	6·90
3. 2 g Na ₂ S ₂ O ₃ + 2 g Cd	5·74
4. 2 g KJ + 2 g Cd	4·22
5. 2 g KJ + 2 g Zn	5·43
6. 2 g KJ + 2 g K ₂ S pro balneo	7·79
7. 2 g KJ + 2 g Na ₂ S ₂ O ₃	6·31
8. 5 cm ³ cc. HCl + 2 g Na ₂ S ₂ O ₃	2·88
9. 5 cm ³ cc. HCl + 2 g Zn	4·06
10. 0·5 g NiSO ₄ + 2 g Zn	3·90
11. 0·5 cm ³ 1%-os kolloid Pt + 2 g Cd	8·13
12. 2 g KH ₂ PO ₄ + 2 g Zn	4·83
13. 10 g Na ₂ S ₂ O ₃	3·44
14. 10 g K ₂ S pro balneo + 2 g Cd	8·86
15. 20 cm ³ 65%-os oleum + 2 g Na ₂ S ₂ O ₃	7·56



1. ábra.

Az első hét próbában a redukáló anyagokat keverten alkalmaztam, az 1., 5. és 7. próbák eredményei valamivel jobbak, a többiek kisebbek, mint a kettő közül erősebben redukáló anyag egyedül használva. A 8–12. sz. próbákban különböző anyagokkal katalizálni próbáltam a redukálást, de nem járt eredménnyel. A 13. és 14. próbában a S-t tartalmazó redukálóanyag mennyiségét növeltem, a K_2S pro balneo + Cd így ismét valamivel jobb, de kellemtelen volt, hogy a kivált sok S a roncsolás közben nagyon nehezen távozott el. Végül próbáltam füstölő H_2SO_4 -at alkalmazni, ez az eredményt jelentősen emelte és 20–30 cm³ víz jelenléte alig csökkentette a redukálást.

Az oleum azonban egyrészt igen erős felmelegedést okoz, ami a redukálás teljes megindulása előtt N veszteséget idézhet elő, másrészt vele dolgozni kellemetlen, ezért további alkalmazását kerültem.

Egyszerű szervetlen redukálással tehát pontos eredményt elérni nem tudtam, mert a közbeeső redukciós termékek, a N oxidok, talán az elemi N is, gáz alakban felszabadulva részben el tudtak illanni a savanyú közegből s N veszteséget okoztak. Az alkalmazott anyagok közül legjobbnak a Cd bizonyult, redukáló erejét K_2S pro balneo és oleum alkalmazásával kismértékben növelni lehetett.

Ezután szerves anyagokkal próbálkoztam abból az elgondolásból kiindulva, hogy a HNO_2 -at, illetve HNO_3 -at a H_2SO_4 vízelvonása által sok H-t tartalmazó szerves vegyülethez kötöm azért, hogy a roncsolódáskor a molekula belső H tartalma H_3N -vá alakítsa át a hozzákapcsolt N-t.

Az alkalmazott szerves anyagok redukáló erejét a következő táblázat mutatja.

10 mg $-NO_3$ N 10 cm^3 vízben + 20 cm^3 cc. H_2SO_4 + 1 g szerves redukálóanyag, egy órai állás + 10 g K_2SO_4 + 0.5 g $CuSO_4$ roncsolva.

Redukáló anyag	N mg	Redukáló anyag	N mg
etilalkohol	4.89	hidrokinon	2.27
amilalkohol	6.51	pírogallol	6.03
kaprilalkohol sec.	3.31	floroglucin	9.42
glikol	3.51	krezol	5.62
glicerin	5.17	m-xilenol	3.59
mannit	2.46	orcin	9.66
olajsav	7.99	benzilalkohol	3.14
borkősav	1.34	benzoesav	8.35
p. formaldehid	6.32	izo-ftálsav	2.72
szőlőcukor	4.39	fenolftalein	9.43
oldható keményítő	3.19	szalicilsav	8.48
benzol	0.57	aszpirin	8.27
toluol	3.92	szulfószalicilsav	9.00
o-xilol	2.58	szalol	7.14
m-xilol	1.40	csersav	3.41
p-xilol	2.03	naftalin	3.36
mezitilén	1.96	α -naftol	3.00
fenol	4.23	antracén	3.36
pirokatechin	5.58	terpentin	6.56
rezorcin	9.30	kámfor	3.31

A nyílt szénláncú vegyületeken a nitrálás általában nehezen ment végbe, ezekkel tehát a N veszteséget főleg a salétromsav elpárolgása okozta. 50%-on felüli eredményt szolgáltatott az amilalkohol, a glicerin, az olajsav és a p-formaldehid.

A gyűrűs szénláncú vegyületek könnyebben nitrálódtak, N veszteséget tehát általában az okozott, hogy a keletkezett nitrovegyület, illetve az egyik izomér illékony volt. Az eredmények között mindegyiknél feltűnő a Jodlbauer óta használt fenol csekély hatása; a N tartalomnak csak 42%-a maradt meg, tehát 58% főleg o-nitrofenol

alakjában a roncsolódás előtt elillant. A Scowell által ajánlott szalicilsav már 85%-os redukciót mutat, tehát itt csak kb. 15%-ban keletkezett illanó nitrotermék. 90%-on felüli eredményt adott a rezorcin, a floroglucin, az orcin és a fenolftalein. Az orcin már közel kvantitatív, 96·5%-os értéket adott, tehát illanó nitrotermék csak 3·5%-ban keletkezett. Ezekkel az anyagokkal 20 és 30 cm³ víz jelenlétében végzett próbák ugyanilyen eredményt adtak, tehát kisebb fokú hígítás a nitrálási izomérek viszonylagos mennyiségét, úgy látszik, nem változtatja s ezáltal különösen az orcin a nitrálási faktor figyelembe vételével-nitritek és nitrátok Kjeldahl szerinti meghatározására alkalmasnak bizonyult.

Az összes N meghatározás azonban természetesen ilyen módon még nincs megoldva, mert pl. az orcin csak a nitritet és nitrátot kapcsolja magához, a többi savanyú jellegű N vegyület változatlanul marad s elillanásuk által N veszteség következik be. A nitrálható szerves anyagon kívül tehát általános redukálás szükséges. A nitrálási folyamatnak azonban előzőleg hidegen tökéletesen kell végbe mennie s az ezután alkalmazott redukáló anyag hidegen és a roncsolás kezdetén is állandóan fejlődő nascens H-jével az összes savanyú jellegű N vegyületet redukálja. A használt szerves anyagok közül elsősorban azok lesznek alkalmasok, amelyek könnyen nitrálhatók, ellenben a keletkezett nitrovegyület illékonyága alig játszik majd szerepet, mert a redukálás azt is amino vegyületté alakítja. Ezért a szerves nitrálást a legjobbnak talált Cd-os redukálással egyesítve a következő táblázatban összefoglalt vizsgálatokat végeztem.

10 mg —NO₃ N 10 cm³ vízben + 20 cm³ cc. H₂SO₄ + 1 g szerves redukálóanyag, egy órai állás + 2 g Cd por + 10 g K₂SO₄ + 0·5 g CuSO₄, roncsolva.

Szerves redukálóanyag	N mg	Szerves redukálóanyag	N mg
etilalkohol	6·46	hidrokinon	5·71
amilalkohol	8·41	pirogallol	8·10
kaprilalkohol sec.	3·84	floroglucin	8·96
glikol	6·43	krezol	9·10
glicerín	6·73	m-xilenol	7·88
mannit	6·96	orcin	10·00
olajsav	9·37	benzilalkohol	9·50
borkósav	8·19	benzoesav	7·88
p-formaldehid	7·91	izo-ftálsav	8·26
szőlőcukor	7·14	fenolftalein	10·00
oldható keményítő	6·66	szalicilsav	10·00
benzol	7·50	aszpirin	9·86
toluol	5·73	szulfoszalicilsav	9·36
o-xilol	4·99	szalol	8·64
m-xilol	5·71	csersav	7·21
p-xilol	4·04	naftalin	6·81
mezitilén	5·50	α-naftol	5·81
fenol	9·46	antracén	5·44
pirokatechin	7·43	terpentin	8·26
rezorcin	10·00	kámfor	8·25

A próbák közül 90%-on felüli eredményt adott a nitrálást követő Cd-os redukálással az olajsav, a fenol, a krezol, a benzilalkohol, az aszpirin és a szulfószalicilsav; kvantitatív volt a rezorcin, az orcin, a fenolftalein és a szalicilsav.

A pontos eredményeket szolgáltatató redukáló anyagokat ezután tovább vizsgáltam arra nézve, hogy a vizsgált anyag víztartalmának növelésekor hogyan viselkednek, mert a négy közül a gyakorlatban az lesz a leghasználhatóbb, mely a legtöbb víz jelenlétét bírja el. A próbák eredményei a következők voltak.

10 mg —NO₃ N 20 cm³ vízben + 20 cm³ cc. H₂SO₄ + 1 g szerves redukálóanyag, egy órai állás + 2 g Cd por + 10 g K₂SO₄ + 0.5 g CuSO₄, roncsolva.

Szerves redukálóanyag	N mg	Szerves redukálóanyag	N mg
szalicilsav	6.04	rezorcin	8.61
fenolftalein	6.31	orcin	9.79

A táblázatból mindenekelőtt látszik, hogy a H₂SO₄-val egyenlő térfogatú víz jelenlétében már egyik meghatározás sem volt pontos. Ilyen körülmények közt még a legjobb eredményt az orcin + Cd érte el, a N tartalom 98%-át H₃N-vá alakította, tehát közel kvantitatív volt. Ismételt próbák azt mutatták, hogy 15 cm³ víz + 20 cm³ cc. H₂SO₄, illetve 20 cm³ víz + 25 cm³ cc. H₂SO₄ az orcin + Cd-os módszerrel már pontos eredményt ad. Mivel szerves anyag vizsgálatakor a próbához úgyis 25–30 cm³ cc. H₂SO₄-at kell használni, a vizsgálati anyag így 20 cm³ vizet tartalmazhat a nélkül, hogy ez a meghatározás pontosságát csökkentené.

Szerves nitrálással és az azt követő szervesetlen redukálással végzett vizsgálataim tehát azzal az eredménnyel jártak, hogy találtam az orcin + Cd alkalmazásával olyan összes N-t meghatározó módszert, amely 25–30 cm³ cc. H₂SO₄ használatával 0–20 cm³ víz jelenlététől függetlenül pontos.

A roncsolás gyorsítása.

Már Kjeldahl észrevette, hogy eljárásának nagy hibája, hogy a H₂SO₄-val való főzés a szerves vegyületeket lassan roncsolja úgy, hogy a teljes oxidálódás gyakran félnapig tart. Ezért már ő olyan anyagot keresett, amely a roncsolást meggyorsítja. Az irodalom ezeket az anyagokat kissé tág értelmezéssel katalizátoroknak nevezi és mondhatjuk, hogy a Kjeldahl-eljárás 50 év óta úgyszólván csak katalizátoraiban változott.

Az irodalmi áttekintésben a legfontosabb katalizátorokat időrendben felsoroltam, úgyszólván valamennyit ma is használják és alkalmazásukban teljes a zűrzavar. Nemcsak egyet, de többet összekeverve is használnak a nélkül, hogy az illető anyagok roncsolást gyorsító hatását ismernék. Így aztán természetes, hogy az irodalomban sok az ellenvélemény s a nem megfelelő katalizátor használata rossz eredményt okoz.

A katalizátor megválasztásakor ugyanis gondoljunk az eljárás vegyi folyamatára. A hideg H_2SO_4 -as közegben először vegyi vízelvonáson alapuló nitrálás megy végbe, ez a Cd hozzáadásakor megszűnik és megindul a redukálás. A próba melegítések a redukálás erősödik s a Cd mennyisége úgy van megszabva, hogy mindaddig tart, míg a H_2SO_4 legmagasabb hőfokát el nem érte. A melegedő H_2SO_4 a szerves molekulából vizet szakít le, a N pedig H_3N -vá alakul, amely $(\text{H}_4\text{N})_2\text{SO}_4$ -ként leköttődik s ezáltal a molekula roncsolódása következik be. A roncsolódó szerves anyag szénben viszonylagosan folyton gazdagabb lesz, majd a redukció a fém feloldódása után a forró H_2SO_4 bomlása következtében lassú oxidálódásba megy át.

Eljárásomban a katalizátorok közül a következőket próbáltam használni: I. K_2SO_4 , II. füstölő H_2SO_4 , III. Hg, Se, Pt, CuSO_4 , Ag_2SO_4 , IV. K_2PtCl_4 , V. KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2O_2 , HClO_4 , MoO_3 . Az öt csoportba sorolt, roncsolódást gyorsító anyagok hatásáról tapasztalataimat a következőkben foglalom össze:

I. A K_2SO_4 hatása kettős; egyrészt mint jól oldódó só emeli a H_2SO_4 forráspontját és ezáltal a roncsolás idejét kb. 20%-kal meg rövidíti, másrészt pedig akadályozza a H_2SO_4 nagymérvű, fölösleges párolgását. Alkalmazása ezért szinte nélkülözhetetlen és egy másik katalizátorral, mint sok analitikai könyvben találhatjuk, nem pótolható. Kellemetlen hatása legfeljebb az, hogy kis mértékben a Cd oldódását akadályozza.

II. A füstölő H_2SO_4 roncsolást gyorsító hatása vízelvonáson és azon alapszik, hogy SO_3 tartalmánál fogva gyorsítja az oxidációt. Adagolása felmelegedést okoz, ezért csak roncsolás előtt vagy közben lehet a próbákhoz adni. Az eredményt ilyen módon nem módosítja, használata azonban a belőle eltávozó SO_3 miatt kellemetlen.

III. Ebbe a csoportba sorozhatók azok a fémek, melyeket szűkebb értelemben katalizátoroknak lehet nevezni. Hatásuk azon alapszik, hogy szulfátjuk hevítve bomlik fémoxidra és SO_3 -ra, a fémoxid ismét szulfáttá oldódik és ismét bomlik, tehát tulajdonképpen a H_2SO_4 bomlása katalizálódik. A roncsolás előtt adjuk a próbákhoz kis mennyiségben, fém vagy szulfát alakban. Így a mérés eredményét nem módosítják, viszont a roncsolás idejét megrövidítik. A nitrid képzésére hajlamos fémek leválasztásáról, ilyen pl. a Hg, külön kell gondoskodni.

IV. Ide azok a fémkatalizátorok foglalhatók, amelyeket oxid, klorid vagy más olyan vegyület alakjában adagolnak, amely az alkalmazott fém redukáló erejét csökkenti és ezáltal N veszteséget okozhat. A következő táblázatban láthatjuk, hogy fémklorid katalizátor a redukáló hatás csökkentése által jóval alacsonyabb N értékeket szolgáltatott. Ez a körülmény különben az irodalomban már sok vitára adott alkalmat, mert ugyanazt a fémeket különböző sóalakban katalizátornak alkalmazva egyszer használhatónak, máskor N veszteséget okozónak állapították meg. Mivel a fém katalizálását szulfátjának bomlása okozza, alkalmazása fém vagy fémszulfát alakjában a legegyszerűbb, egyéb változatok jelentős N veszteséget okozhatnak.

V. Ebbe a csoportba soroztam végül az oxidáló anyagokat. Vannak köztük olyan erélyes hatásúak, hogy az oxidálódás robbanásig

fokozódhat és vannak lassú hatásúak. A roncsolást így percekre lehet rövidíteni, ezért Kjeldahl óta kísért a lassú szulfátkatalizátor helyett ezeknek a közvetlen oxidálószereknek az alkalmazása. A kérdés csak az, hogy ezek módosítják-e a mérés eredményét, vagy használatuk veszélytelen. Az eljárás vegyi folyamatára gondolva, eleve belátható, hogy a próbához előbb egy redukáló fémeket, aztán egy oxidáló anyagot adni nem lehet, mert bármilyen enyhe az oxidáló hatás, a redukciót feltétlenül rontja, tehát N veszteséget okozhat.

Az általam használt oxidálószernek közül legkiméletesebb hatású a MoO_3 volt; olyan fokozatosan dolgozott, hogy szinte nem is oxidálószernek, hanem katalizátornak tűnt fel, a H_2SO_4 -at nem színezte, használata kényelmes, a roncsolás gyors volt, ezért szerettem volna eljárásomban alkalmazni. Amint azonban a következő táblázatban látszik, a redukciót úgyszólván megszüntette s így használhatatlannak bizonyult.

10 mg $-\text{NO}_3$ N 10 cm^3 vízben + 20 cm^3 cc. H_2SO_4 + katalizátor + redukáló anyag, roncsolva.

Katalizátor + redukáló anyag	N mg
2 g Zn	4.76
0.05 g K_2PtCl_4 + 2 g Zn	2.51
2 g Cd	8.03
0.05 g koloid Pt + 2 g Cd	8.13
2 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	5.58
10 g MgCl_2 + 2 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	1.58
2 g MoO_3 + 2 g Zn	0.78

A roncsolást gyorsító anyagok vegyi hatásának vizsgálata tehát azt mutatta, hogy eljárásom részére a katalizátort csak a fémek között kereshetem és csak fém vagy szulfát alakban használhatom, ha módszerem értékét csökkenteni nem akarom.

A katalizátorok vizsgálatára magas hőmérsékletű termosztát nem állott rendelkezésemre, ezért csak a közönséges roncsolás közben figyeltem meg a használt elemeket ebből a nézőpontból. Három elem vált ki katalizáló hatásával: a Cu, Hg és a vörös Se. Hatásuk összehasonlítására a roncsoló lombikokban 20 cm^3 cc. H_2SO_4 -at + 10 g K_2SO_4 -ot + 0.5 g katalizátort lehetőség szerint egyenlően beszabályozott gázlángokon forralva 0.7326 g vegytiszta cellulózt roncsoltam. A teljes elszíntelenedés ideje a következő volt:

Katalizátor	Idő
Se	12 perc
Hg	17 "
CuSO_4	19 "

A táblázat szerint tehát a vörös Se a leggyorsabb katalizátornak bizonyult, mert általában $\frac{2}{3}$ annyi idő kellett a roncsoláshoz, mint az utána következő Hg esetében. A H_2SO_4 -at nem színezi, tehát a roncsolódás fokának elbírálását nem zavarja, feltáráskor külön leválasztani nem kell és alkalmazása N veszteséget nem okoz.

Orcin + Cd-os módszeremhez ennek alapján a roncsolás gyorsítására K_2SO_4 + vörös Se alkalmazását találtam legjobbnak.

A N tartalom meghatározása.

A teljes elszíntelenedésig roncsolt próbából az H_3N fölös alkálilúggal felszabadítható. A desztillálást lehet egyszerű forralással, vagy vízgőz bevezetéssel végezni. Általában makro eljárásban egyszerűen, félmikro és mikro eljárásban vízgőzzel desztillálunk.

Az átdesztilláló H_3N -t savoldatban fogjuk fel s közvetett vagy közvetlen titrálással, koloriméterrel és fotométerrel mérhetjük.

Közvetett titráláskor az H_3N -t pontosan lemért fölös mennyiségű ismert töménységű H_2SO_4 oldatban fogjuk fel és a fennmaradt savfelesleget lúggal titráljuk.

Közvetlen titráláskor az H_3N -t H_3BO_3 vizes oldatában fogjuk fel és kongovörös vagy metilorange jelenlétében savval közvetlenül mérhetjük.

A makro eljárásban n/10 savval titrálva az elérhető pontosság $\pm 0.5\%$, ami a gyakorlat követelményeinek elegendő. Hibája, hogy az egész desztillátumot kell titrálni, tehát a mérés ugyanazon próbából nem ismételhető.

Ha a próba N tartalma kisebb, a mérés hiba növekedését a mérőoldatok hígításával lehet ellensúlyozni, ami azonban nagyobb gyakorlatot igényel.

A titrálási módon kívül meghatározható az H_3N koloriméterrel is. Az H_3N -t ilyenkor fölös durva beállítású HCl oldatba vezetjük és a desztillátumot meghatározott térfogatra feltöltve, Nessler-oldattal elegyítjük. Ha az H_3N koncentrációja 100 cm^3 -ben 0.5 mg N-nél nem nagyobb csak sárga színeződés keletkezik, amely ismert $(H_4N)Cl$ tartalmú hasonlóan előkészített alapoldat színével koloriméterben összehasonlítható.

A koloriméteres H_3N meghatározás a térfogatos méréssel szemben specifikus. A mérés pontossága $\pm 0.1\%$, tehát jobb a titrálásnál. Előnye, hogy a próba 10 mg N-je a méréshez nagyon sok, ennek $1/20$ -a is elegendő a nélkül, hogy ezáltal a mérés pontossága csökkenne. Ebből következik, hogy kis N tartalmú anyagokból nem vagyunk kénytelenek igen nagy mennyiséget roncsolni, ezáltal az eljárás gyorsabb és gazdaságosabb lesz. Normális N tartalmú anyagok vizsgálatakor pedig ugyanezért a félmikro mód célszerű s a mérés pontossága nem szenved.

Hasznos jótulajdonság azonkívül, hogy a mérés egy párlatból megismételhető és az egyes próbák nemcsak a mérőoldattal, hanem egymással is összehasonlíthatók.

Végül meghatározható az H_3N fotométerrel is. Itt teljesen a koloriméteres vizsgálathoz hasonlóan járunk el, azzal a különbséggel, hogy mérőoldatra szükség nincs. A mérést úgy végezzük, hogy homogén fény két egyenlő intenzitású nyalábja a vizsgált színes oldaton, illetve levegőn vagy a tiszta oldószeren halad át és az okulár látmezejének két felét ugyanúgy világítja meg, mint a koloriméterben. Ha most a levegőn, illetve a tiszta oldószeren áthaladó fényt addig

csökkentjük, míg a látótér két fele egyenlő megvilágítású lesz, az intenzitás mért csökkentése megegyezik a vizsgált oldat színes vegyületének fényelnyelésével. Mivel ez az elnyeletés az oldatban levő színes molekulák számától függ, a fénycsökkentés mértéke a vizsgált oldat töménységét méri.

A fotométeres meghatározás mindazt a könnyítést foglalja magában, mint a koloriméteres, ennek hibái nélkül. Méréspontossága kevésbé egyéni s nagyon kedvező, hogy mérőoldatra itt olyan értelemben, mint a koloriméteres vagy titrálási eljárásban, szükségünk nincs.

Ha most a négy meghatározásmódot a Kjeldahl-eljárás nézőpontjából összehasonlítjuk, kétségtelen, hogy a gyakorlati követelményeket elsősorban a fotométeres meghatározásmód elégíti ki, másodsorban a koloriméteres és inkább csak műszer híján jöhet számításba a közvetlen titrálás.

Összehasonlító vizsgálatok.

Hogy munkám gyakorlati jelentőségét szemléltessem, először négy saját eljárásomat az eddig használt Kjeldahl–Jodlbauer–Förster–Scowell-féle eljárásokkal olyan módon hasonlítottam össze, hogy KNO_3 -ot vizsgáltam 10 és 20 cm^3 vízben oldva. A mérések eredményét a következő táblázat és a belőle készült 2. számú ábra mutatja.

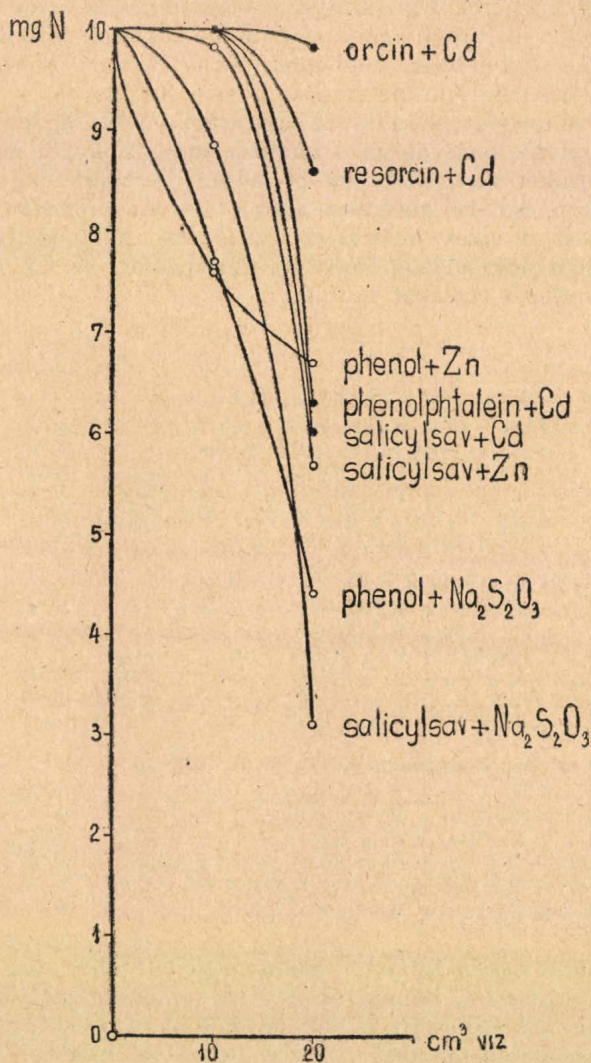
10 mg $-\text{NO}_3 \text{ N} + 20 \text{ cm}^3 \text{ cc. H}_2\text{SO}_4 +$		
M ó d s z e r		
Eddig használt módszerek:		
Egyszerű roncsolás	10 cm^3	20 cm^3
	vízben	
	N mg	N mg
1 g fenol + 2 g Zn + 10 g $\text{K}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ g CuSO}_4$ kat.	7.59	6.71
1 g fenol + 2 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 10 \text{ g K}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ g CuSO}_4$ kat.	7.69	4.38
1 g szalicilsav + 2 g Zn + 10 g $\text{K}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ g CuSO}_4$ kat.	9.81	5.69
1 g szalicilsav + 2 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 10 \text{ g K}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ g CuSO}_4$ kat.	8.86	3.13
Saját módszerek:		
1 g szalicilsav + 2 g Cd + 10 g $\text{K}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ g vörös Se kat.}$	9.97	6.04
1 g fenoltalein + 2 g Cd + 10 g $\text{K}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ g vörös Se kat.}$	10.00	6.31
1 g rezorcin + 2 g Cd + 10 g $\text{K}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ g vörös Se kat.}$	10.01	8.61
1 g orcin + 2 g Cd + 10 g $\text{K}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ g vörös Se kat.}$	10.00	9.79

A táblázat eredményeit áttekintve, mindenekelőtt láthatjuk, hogy az egyszerűen roncsolt próbák 10 és 20 cm^3 víz jelenlétében egyaránt N mentesek voltak, mert a H_2SO_4 -ból főzéskor a nitrát-N kvantitatíve elillant.

Az eddig kidolgozott, összes N-t meghatározó módszerek 10 cm^3 víz jelenlétében már mind pontatlanok. A legjobb eredményt a szalicilsav + Zn mutatja 98%-kal, utána a szalicilsav + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 89%-kal. A két fenolos próba már jóval kisebb, egyező 76%-os eredményű. Ezzel szemben 10 cm^3 víz jelenlétében, nem szólva a mérési hibákon belül eső eltérésekről, mind a négy új eljárásom pontos.

20 cm^3 víz jelenlétében az eddigi módszerek eredményei már igen kicsinyek. Itt azonban a fenolos próbák értékei nagyobbak és a Zn-nek ebben a hígításban legnagyobb redukáló ereje érvényesül a

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -tal szemben. Az 50%-os H_2SO_4 -as közegben azonban már, négy új eljárásom sem pontos. A szalicilsav és fenolftalein közel egyező 60%-on felüli eredményt adtak, a rezorcin már jóval nagyobb, az orcin pedig közel kvantitatív volt.



2. ábra.

A táblázatból a 2. sz. ábra úgy készült, hogy vízmentes nitrát-vizsgálatban az összes módszereket kvantitatívnak tételeztem fel.

Az ábrából szemléletesen kitűnik, hogy az eddigi módszerekkel az eredmények a hígítással fokozatosan csökkennek; ennek oka csak a hígítás következtében előbb kevésbé, később erősen csökkenő nitrálás lehet. Kivétel csupán a fenol, amelynek nitrálása a hígítással a legerősebb-

ben, de viszont egyenletesen csökken és ezt csak a Zn-nek 50%-os H_2SO_4 -as közegben legnagyobb redukáló ereje ellensúlyozza. A legjobbnak különben a négy régi eljárás közül a szalicilsav + Zn-es látszik.

Az új eljárások mindenike viszont azt mutatja, hogy a nitrálás ezekkel még bizonyos vízmennyiség jelenlétében is kvantitativ. A legjobbnak az orcin nitrálása, mely szobahőmérsékleten 55%-os H_2SO_4 -as közegben még tökéletesen végbemegy és így orcin + Cd-os módszerem az eddigi eljárásokat mindenképen messze felülmúlja.

A nitrátvizsgálatokon kívül eljárásom jelentőségének bizonyítása végett intézetünk leggyakoribb analízis anyagai közül kiválasztottam hármat és ezeket vizsgáltam az öt eddig használt és orcin + Cd-os módszeremmel. Az első vizsgálati anyag talaj vizes oldatának szüredéke, a második pétisó vizes oldatának szüredéke, a harmadik Neubauer-csiranövényből dörzsöléssel készített szuszpenzió. A vizsgálat eredményeit a következő táblázat mutatja:

P r ó b a	N tartalom %/o-ban	N veszteség %/o-ban
20 cm ³ talajszüredék + 25 cm ³ cc. H_2SO_4		
Egyszerű roncsolás + 10 g K_2SO_4 + 0.5 g $CuSO_4$	46.25	53.75
1 g fenol + 2 g Zn + 10 g K_2SO_4 + 0.5 g $CuSO_4$	91.74	8.26
1 g fenol + 2 g $Na_2S_2O_3$ + 10 g K_2SO_4 + 0.5 g $CuSO_4$	83.33	16.67
1 g szalicilsav + 2 g Zn + 10 g K_2SO_4 + 0.5 g $CuSO_4$	75.94	24.06
1 g szalicilsav + 2 g $Na_2S_2O_3$ + 10 g K_2SO_4 + 0.5 g $CuSO_4$	79.47	20.53
1 g orcin + 2 g Cd + 10 g K_2SO_4 + 0.1 g Se	100.—*	—
20 cm ³ pети só szüredék + 25 cm ³ cc. H_2SO_4		
Egyszerű roncsolás + 10 g K_2SO_4 + 0.5 g $CuSO_4$	45.00	55.00
1 g fenol + 2 g Zn + 10 g K_2SO_4 + 0.5 g $CuSO_4$	89.25	10.75
1 g fenol + 2 g $Na_2S_2O_3$ + 10 g K_2SO_4 + 0.5 g $CuSO_4$	73.75	26.25
1 g szalicilsav + 2 g Zn + 10 g K_2SO_4 + 0.5 g $CuSO_4$	83.75	16.25
1 g szalicilsav + 2 g $Na_2S_2O_3$ + 10 g K_2SO_4 + 0.5 g $CuSO_4$	72.87	22.13
1 g orcin + 2 g Cd + 10 g K_2SO_4 + 0.1 g Se	100.—*	—
20 cm ³ növény szuszpenzió + 25 cm ³ cc. H_2SO_4		
Egyszerű roncsolás + 10 g K_2SO_4 + 0.5 g $CuSO_4$	86.25	13.75
1 g fenol + 2 g Zn + 10 g K_2SO_4 + 0.5 g $CuSO_4$	90.00	10.00
1 g fenol + 2 g $Na_2S_2O_3$ + 10 g K_2SO_4 + 0.5 g $CuSO_4$	92.50	7.50
1 g szalicilsav + 2 g Zn + 10 g K_2SO_4 + 0.5 g $CuSO_4$	89.37	10.63
1 g szalicilsav + 2 g $Na_2S_2O_3$ + 10 g K_2SO_4 + 0.5 g $CuSO_4$	89.37	10.63
1 g orcin + 2 g Cd + 10 g K_2SO_4 + 0.1 g Se	100.—*	—

A táblázatban a talált N mennyiségeket tehát nem valódi értékekben tüntettem fel, hanem orcin + Cd-os módszerem eredményének százalékában. Az egyszerű H_2SO_4 -as roncsolások eredményei mutatják, hogy a próbákban mennyi volt a lúgos és mennyi az eltávozott savanyú N, amit az összes N-t meghatározó módszereknek meg kellett volna kötniök. Azonban azt látjuk, hogy ezekkel az eddig használt módszerekkel még mindig 7.5—26.3% összes N veszteség mutatkozik. Ha átlagot számítunk, ez 11.5%-nak adódik s nagy ingadozásával kétségtelenül mutatja az eddigi összes N-t meghatározó módszerek minden hibáját.

* E próbák N tartalma önkényesen = 100, a méréshez alapoldatnak használva.

Orcin + Cd-os eljárásom tehát, ha 25—30 cm³ cc. H₂SO₄-at használunk, 20 cm³ víz jelenlététől függetlenül kvantitatív és gyakorlatilag az összes N meghatározásra jelenleg egyedül alkalmas.

Módszerem gyakorlati kivitele.

Összes N-t meghatározó eljárásomat a következő módon célszerű végezni.

A vizsgálandó anyag lehet szilárd vagy folyékony. A szilárd anyagokat a vizsgálathoz kellően előkészítjük, a kevés víztartalmú anyagot porítjuk, a nagyobb víztartalmúakat, pl. friss növényi vagy állati szövetet apró darabokra vagdaljuk, esetleg kevés vízzel péppé dörzsöljük. Az előkészítéskor vigyázni kell arra, hogy az aprításkor, pl. töréskor, dörzsöléskor az anyag ne melegedjék fel, mert ez N veszteséget okozhat. Ugyanezen okból pl. folyadékot bepárologatni nem szabad.

Az előkészített anyagból pontosan lemérjük a próba anyagát, amely koloriméteres meghatározáskor kb. 1 mg, titrálós meghatározáskor kb. 10 mg N-t tartalmazzon, száraz szerves anyag tartalma 2 g-nál, összes száraz súlya 10 g-nál több ne legyen. Víztartalma 20 cm³ lehet. A lemért anyagot lombikba visszük. Ezután a lombikba 30 cm³ orcinos H₂SO₄-at adunk. Ez úgy készül, hogy 300 cm³ hideg cc. H₂SO₄-ban feloldunk 5 g orcint [CH₃.C₆H₃(OH)₂]. Az orcinos H₂SO₄-at apránként adjuk hozzá állandó hűtés közben a lombik lassú forgatásával, hogy a befolyó H₂SO₄ a roncsoló lombik hosszú nyakában esetleg fennmaradt anyagrészeket a lombik aljába mossa.

A lombikokat aztán szobahőmérsékleten 1 óra hosszat állani hagyjuk s közben néhányszor körülrázzuk. A nitrálási folyamat ez alatt tökéletesen végbemegy. Ezután minden lombikba adunk redukálás céljából 2-5 g Cd-ot durva por alakban, majd 15 g krist K₂SO₄-ot és 0-1 g vörös Se katalizátort. A próbákat ezután roncsoljuk. A melegítést csak kis lánggal kezdjük, hogy a H fejlődése egyenletes legyen és a lombikok tartalmát néhányszor körülrázzuk. A melegítést a H fejlődés csökkenésével fokozni lehet. A szerves anyagok a roncsolódás megindulásakor általában habzanak; ilyenkor a melegítést csökkenteni kell, hogy az anyag a lombik nyakába fel ne hatoljon, a habzás megszűntével azonban jó erős fűtésről gondoskodva, a roncsolódás folyamatát már csak időnkint kell ellenőrizni. A roncsolást mindaddig folytatjuk, míg a lombik tartalma víztiszta lesz. A szerves anyag maradéktalan elégetése fontos, viszont a teljesen roncsolódott próbákat túlhevíteni felesleges.

A roncsolás után a lombikokat teljesen lehűlni hagyjuk, majd tartalmukat kb. 300 cm³ deszt. víz óvatos hozzáadásával felhígítjuk.

Szedőnek fotométeres és koloriméteres méréskor 200 cm³-es rövidnyakú mérőlombikot használunk fölös mennyiségű durva beállítási normál HCl oldattal.

Térfogatos méréskor a szedő 300 cm³-es Erlenmeyer-lombik, közvetlen módszerben fölös mennyiségű durva beállítási normál H₃BO₃ oldattal, közvetett módszerben pedig pontos mennyiségű, a szükségesnél kb. 50%-kal több, ismert hatóképességű H₂SO₄ oldattal.

A desztilláló készülék összeállítása után a fölös lúgosság eléréséhez szükséges kb. 110 cm^3 NaOH-ot a lombikba csurgatjuk és egyenletes forralással kb. 150 cm^3 -t desztillálunk át. Fotométeres és koloriméteres meghatározáskor a 200 cm^3 -es lombik tartalmát a jelig töltjük és kipipettázunk annyit, hogy N tartalma 0.5 mg -nál több ne legyen, ezt 100 cm^3 -es mérőlombikba visszük és ha szükséges, annyi deszt. vizet adunk hozzá, hogy térfogata kb. 75 cm^3 legyen, továbbá 2 cm^3 Nessler-oldatot, amitől sárga színeződés keletkezik, a jelig feltöltjük és összerázzuk. 0.5 mg N tartalom felül az oldat színe narancs, amely mind sötétebb és barnább, majd egy bizonyos N koncentráción túl kezd átnézetben másszínű lenni, mint ránézetben, ami a csapadék-képződés kezdetét jelenti. Az ilyen zavarosodásra gyanus oldat összehasonlításra nem alkalmas, ilyenkor tehát fele- vagy negyedannyi párlattal a munkát meg kell ismételni.

Mivel a fotométeres és koloriméteres meghatározáshoz $1/20$ -annyi H_3N szükséges mint a térfogatos méréshez, az előbbi módszerekkel csak akkor szükséges a vizsgálatokat makro kivitelben végezni, ha az anyag N tartalma kevés, vagy víztartalma sok. Elegendő N-t tartalmazó, száraz anyagoknál a makro vizsgálat felesleges, ezért ilyenkor eljárásmat félmikro kivitelben a következő módon célszerű végezni.

Ilyenkor a próba N tartalma kb. 0.5 — 1 mg legyen, száraz szerves anyag tartalma 0.2 g -nál, összes száraz súlya 1 g -nál, víztartalma 2 cm^3 -nél több nem lehet. A lemért anyagot 80 cm^3 -es roncsoló lombikba visszük, adunk hozzá 3 cm^3 orcinos H_2SO_4 -at, 1 óra hosszat állani hagyjuk, ezután bemérünk 0.25 Cd -ot durva por alakban, 1.5 g krist. K_2SO_4 -ot, kb. 0.01 g vörös Se-t és roncsoljuk.

Roncsolás után a lombik tartalmát felhígítjuk, átmoszuk az ismert vízgőz-desztilláló készülékbe, kb. 11 cm^3 40% -os Na(OH)-dal lúgosítjuk és a felszabadult H_3N -t vízgőz egyenletes átfűjtásával fölös normál HCl oldatba desztilláljuk.

Összefoglalás.

1. Az eddig használt Jodlbauer—Scowell—Förster-féle összes N-t Kjeldahl szerint meghatározó eljárások vízmentes anyagok vizsgálatánál sem teljesen megbízhatók, víz jelenlétében pedig a gyakorlat követelményeit nem elégítik ki.

2. A szerves anyagok közt nem találtam olyat, amely egyszerű redukálással a vizsgált anyag összes N-jét H_3N -vá alakította volna. A redukálás módja és eredménye legjobban a Cd-mal sikerült durva por alakban.

3. A legnehezebben redukálható $-\text{NO}_3$ N átalakítására szerves anyagok már alkalmasabbak voltak. Az orcin nitrálódás és intramolekulás redukcióval közel kvantitatív eredményt adott s így $-\text{NO}_3$ és $-\text{NO}_2$ N Kjeldahl szerinti meghatározására használhatónak bizonyult.

4. A szerves anyaggal való $-\text{NO}_3$ és $-\text{NO}_2$ N megkötést a Cd-os általános redukálással egyesítve már több összes N-t meghatározó eljárást találtam. Ezek az eddigi módszerekkel szemben még bizonyos mennyiségű víz jelenlétében is pontos eredményt adtak. A legjobbnak az eljárások közül az orcin +Cd-os módszer bizonyult,

amely 25 cm³ tömény H₂SO₄-val, 0—20 cm³ víz jelenlététől függetlenül pontos, ezért az eddigi eljárások helyébe összes N meghatározására ajánlom.

5. A roncsolás gyorsítására, a H₂SO₄ forrponjtját emelő és túlságos párolgást csökkentő K₂SO₄-on kívül, a N veszteséget nem okozó katalizátorok közül a vörös Se-t találtam a legjobbnak.

6. A N mérésére a gyakorlatban alkalmasabbak a fotométeres és koloriméteres módok, mint a közvetlen és közvetett térfogatos meghatározás.

7. Orcin + Cd-os módszeremet összehasonlítva az eddig használt eljárásokkal, azt találtam, hogy módszerem kvantitatív méréseredményeihez viszonyítva az eddigi eljárások 50%-ot is meghaladó N veszteséggel dolgoztak.

* * *

Hálás köszönetet mondok ez úton is *dr. Doby Géza* egyetemi nyilvános rendes tanár úr ömértóságának, a Mezőgazdasági Kémiai Intézet igazgatójának, aki munkámban mindig szíves jóakarattal támogatott.

Irodalom.

- Aberhalden: Handb. der biol. Arbeitsmethoden. I. 3. 1921. — Andersen u. Jensen: Z. f. anal. Ch. **67**. 427. 1926. — Arnold: Zbl. 17. 337. 1886. — Asbóth: Zbl. 17. 161. 1886. — Ashton: J. agric. Sci. 26. 239. 1936. — Bordas: Ann. des Falsif. 16. 526. 1923. — Bradstreet: Ind. engin. Chem. Anal. Ed. **10**. 696. 1938. — Bredig u. Brown: Z. f. physik. Ch. **46**. 502. 1904. — Bremer: Z. f. Unters. Nahrungs u. Genussmittel **1**. 316. 1898. — Buchböck: Physikalische chemische Messmethoden. 1922. — Buchböck-Rex: Allgemeine und anorganische Chemie 1920. — Csűrös-Kenczlerné-Gesits: M. Ch. F. **47**. 195. 1941. — Csűrös-Kenczlerné: M. Ch. F. **48**. 33. 1942. — Dafert: Z. f. anal. Ch. **35**. 216. 1896. — Doby: Természettud. Közl. **73**. 176. 1941. — Drevon u. Roussin: J. Pharm. Chim. (9) 1. (312.) 24. 1940. — Dumazert u. Marcellet: Bull. Pharm. Sud-Est **43**. 53. 1939. — Elek u. Sobottka: J. Americ. Chem. Soc. **48**. 501. 1926. — Förster: Chem. Ztg. **12**. 1555. 1888. — Chem. Ztg. **13**. 229. 1889. — Landw. Versuchs Stationen **38**. 165. 1891. — Frankignoulle: Z. ges. Brauwes, **65**. 33. 1942. — Fresenius: Z. f. anal. Ch. **25**. 575. 1886. — Z. f. anal. Ch. **26**. 92. 1887. — Friedmann: Leder u. Schuhwarenind. Ud. S. S. R. 19. 9/10 27. 1940. — Gillo: Bull. Soc. Chim. biol. **21**. 1117. 1939. — Grenivasan u. Sadasivan: Z. anal. Ch. **116**. 244. 1939. — Gsell: A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analizisének módszerei. 1913. — Gunning: Z. f. anal. Ch. **28**. 188. 1889. — Heston u. Wood: J. chem. Educat. **17**. 475. 1940. — Jodlbauer: Zbl. 17. 433. 1886. — Keating Stock: Z. f. anal. Ch. **32**. 237. 1893. — Kjeldahl: Z. f. anal. Ch. **22**. 366. 1883. — König: Die Ermittlung des Düngerbedarfs des Bodens 1922. — Lauro: Ind. engin Chem. Anal. Ed. **3**. 401. 1931. — Lundin u. Ellburg: Wachs Brauerei **46**. 133. 1929. — Mach u. Lepper: Landw. Versuchs Stationen 109. 363. 1929. — Margosches u. Scheinost: Berichte der Deutschen Chem. Ges. **58**. 1857. 1925. — Mears u. Hussey: Journ. Ind. and Engin. Chem. **13**. 1054. 1921. — Meyer: Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. 1916. — Migault: Chem. Ztg. **34**. 337. 1910. — Milbauer: Z. anal. Ch. **111**. 397. 1938. — Nemeč u. Koppova: Z. f. Pflanzenernäh. D. n. B. **23**. 140. 1932. — Neuberger: Beitr. ch. Phys. u. Path. **2**. 214. 1902. — Bioch. Z. **24**. 435. 1910. — Osborn u. Krasnitz: J. Ass. of agric. Chem. **16**. 110. 1933. — Parnas: Z. f. anal. Ch. **114**. 261. 1938. — Parri: Giorn. Farm. Chim. **71**. 253. 1922. — Piper: Austral. chem. Inst. J. Proc. **5**. 312. 1938. — Proszty-Erdi Gruz: Fizikai kémiai praktikum 1941. — Reich: Cereal Chemistry **9**. 118. 1932. — Reith u. Klazinga: Chem. Weekbl. **38**. 122. 1941. — Salkovszki: Z. f. physiol. Ch. **57**. 523. 1910. — Sarudi: Kísérletügyi Közlemények **44**. 163. 1941. — Sborowsky: Ann. Chim. analyt. appl. (2.) **4**. 266. 1922. — Scowell: Bull.

U. S. Dep. Agric. 16. 51. 1889. — Sisley u. David: Bull. Soc. chim. France (7.) 45. 312. 1929. — Stüllwald: Chem. Ztg. 14. 1673. 1890. — Scharrer: Z. f. Pflanzenernäh. D. u. B. 41. 203. 1935. — Ulsch: Zbl. 17. 375. 1886.; Zbl. 18. 289. 1887. — Utz: Chem. Umschau a. d. Geb. der Fette, Öle, Wachse, Harze 30. 161. 1923. — Wiessmann: Agriculturchemisches Praktikum. 1926. — Winkler: Z. f. angew. Ch. 27. 630. 1914. — Zechmeister: Organikus chemia. 1930.

Die Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl.

Die Kenntnis des Gesamtstickstoffs ist oft, besonders aber bei biologischen Untersuchungen sehr wichtig. Die Bestimmung dessen nach dem allgemein üblichen Jodbauer—Förster—Scowell Verfahren, Nitrierung von Phenol bzw. Salicylsäure und Reduction mit Zink oder $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ist nicht einwandfrei. Die Ergebnisse sind bei wasserhaltigen Stoffen infolge Stickstoffverlust immer bedeutend niedriger, sogar bei trockenen Stoffen sind die Stickstoffwerte selten befriedigend.

Auf der Suche nach einer entsprechende Methode fand ich, dass die Reduction zu Ammoniak am besten mit metallischem Cadmium durchführbar ist. Auch der am schwierigsten reduzierbare Nitrat-Stickstoff konnte in Gegenwart von Orzin und Cadmium quantitativ in Ammoniak überführt werden, sogar wenn bei Anwendung von 25 cm³ cc. Schwefelsäure bis 20 cm³ Wasser zugegen war. Zur Beschleunigung des Verbrennungsprozesses habe ich als beste, keine Stickstoff Verluste verursachende, Katalysatoren K_2SO_4 und das rote Selen gefunden. Die photometrische oder kolorimetrische Bestimmung des mit Lauge freigemachten Ammoniaks ist angezeigt als das titrimetrische Verfahren.

Bestimmungen mit meinem und den bisher üblichen Verfahren zeigten, dass bei Anwesenheit von Wasser die Ergebnisse der älteren Verfahren oft um 50% niedriger sind.

J. von Soós.

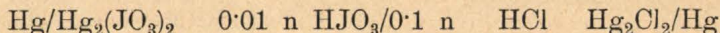
A merkurojodát-elektrod viselkedése és néhány jodátoldat aktivitása.

Takács Imré-től.

(Folytatás és vége.)

Jódsav- és káliumbijodát-oldatok aktivitása.

Megkísértem a HJO_3 és $\text{KH}(\text{JO}_3)_2$ aktivitását is meghatározni, azonban a jódsavval és a káliumbijodáttal nem sikerült állandó potenciállal bíró merkurojodát-elektrodokat előállítani. Egy jódsavval készült elektrod pl. a



lánc szerinti összeállításban (a diffúziós rétegeket kapilláris csőben állítottam elő) napról-napra növekvő elektromotoros erőt mutatott:

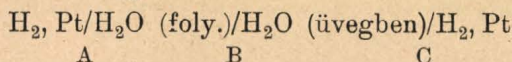
III. 26-án:	0.2389 → 0.2470 Volt
III. 27-én:	0.2458 → 0.2585 "
III. 28, 29-én:	0.2421 → 0.2693 "
III. 29, 30-án:	0.2592 → 0.3064 "
IV. 6, 7-én:	0.3034 → 0.3599 "
IV. 13, 14-én:	0.3521 → 0.3756 "

Megkopogtatva a $\text{Hg}/\text{Hg}_2(\text{JO}_3)_2$ 0.01 n HJO_3 -elektrodot, az elektromotoros erő csökken, de rövid idő múlva újra előbbi értékét veszi fel. Ugyanezen koncentrációjú jódsavval (ill. káliumbijodáttal) készült elektrodok egymással szembekapcsolva rendszertelenül 5–6 milli-

voltig terjedő eltérést mutattak. Megkopogtatva az elektródot, a potenciálkülönbség itt is csökkent, sőt ellenkező irányúvá is vált, de rövidesen előbbi értékéhez többé-kevésbé közelálló értéket vett fel.

E jelenségek — és így a $\text{Hg}/\text{Hg}_2(\text{JO}_3)_2$ elektródok jódsavval, ill. káliumbijodáttal való készítésének sikertelensége is — a JO_3^- -ionok savanyú közegben kifejtett oxidáló hatására vezethetők vissza. Ezért az aktivitás-mérésekhez a jódsavval és káliumbijodáttal előállított elektródok helyett ezen elektroliteknel üvegelektódot alkalmaztam.

Az üveg/oldat határfelületen fellépő potenciálkülönbségnek az oldat H^+ -koncentrációjától való függését először *Cremer*⁴⁵ észlelte. Megfigyeléseit *Haber* és *Klemensiewicz*⁴⁶ egészítették ki. Ők az üvegelektódot viselkedését megoszlási potenciál alapján magyarázták. Mivel az üveg duzzadási vizet („Quellungswasser“) tartalmaz, szilárd vízfázisnak tekinthető és így a



galvánláncnál egyensúly esetén a határfelületeken fellépő elektromotoros erők összege:

$$E_a + E_b + E_c = 0$$

$$E_a = \frac{RT}{F} \ln (\text{H}^+) + \text{konst.}$$

vagysis az üvegelektódot mint egyszerű hidrogén-elektódot viselkedik. Kísérleteik során az aciditásnak egy tízes hatvánnyal való megváltozásakor az elektromotoros erő változásában az elméletnek megfelelően kb. 58 millivoltot kaptak.

Az üvegelektódot ezen úttörés után feledésbe merült és kb. 10 éve, hogy főleg az amerikai kutatók figyelme feléje fordult. Ugyanis az üvegelektódot potenciálja csak az oldatban lévő H^+ -ionok függvénye és bizonyos pH intervallumban más ion erre befolyással nincs. Olyan oldatok esetében is, midőn már chinhidron-elektódot sem használhatunk, az üvegelektódot jól alkalmazhatónak bizonyult: nevezetesen pH mérésre és az elektrometrikus titrálásnál.

Üvegelektódot segélyével határozták meg pH mérés útján *D. A. Mac Innes* és *D. Belcher*⁴⁷ a szénsav, *J. D. Neusz* és *W. Riemann*⁴⁸ a krómsav, *Samuelson* és *Haug*⁴⁹ a kénessav disszociáció-konstansát; stb. Különös jelentőséggel bír az üvegelektódot biológiai folyadékok pH-jának mérésénél. Mivel a jódsavval másodfajú elektródot készítése nem sikerült, üvegelektódot segélyével kísértem meg az ideális oldatok törvényeitől való eltérésének tanulmányozását.

Az üvegelektódot *Mac Innes* és *M. Dole*⁵⁰ által használt alakban magam készítettem. A Jénából e célra hozatott lágy üvegből interferencia-színeket mutató vékonyágú gömböt fújtam. Egy másik

⁴⁵ Z. f. Biol. 47. 562, 1906.

⁴⁶ Z. physikal. Chem. 67. 385. 1909.

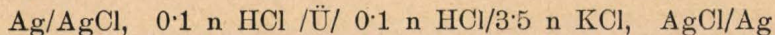
⁴⁷ Journ. Amer. Chem. Soc. 55. 2630, 1933.

⁴⁸ Journ. Amer. Chem. Soc. 56. 2238, 1934.

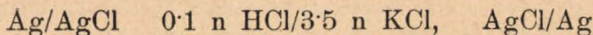
⁴⁹ Z. Elch. 41. 693, 1935.

⁵⁰ Ind. engin. Chem. (Anal. Ed.) 1. 57, 1929; Z. Elch. 41. 682, 1935.

üvegcső végét lágyulásig hevítve az előbbi gömbre nyomtam, minek következtében az üvegcső végére ráforrt a vékony üveg-membrán és azt teljesen elzárta. Az így készült üvegelektrodok jóságát az



láncon és 0.001, 0.01, 0.1 n HCl oldatokkal való mérés útján ellenőriztem. Ugyanis a fenti lánc elektromotoros ereje annál jobban megközelíti az

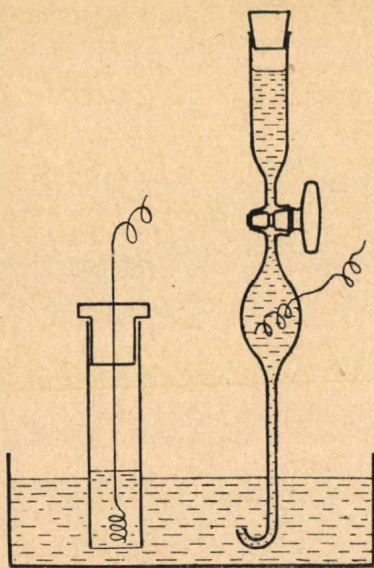


lánc elektromotoros erejét (25 C°-on 83 mV),⁵¹ minél kisebb az üvegelektrod aszimmetria-potenciálja, azaz ama potenciálkülönbség, mely azonos belső és külső elektrolit alkalmazása esetén az üvegmembránon fellép.

Az üvegmembránon fellépő potenciálkülönbség elvezetésére Ag/AgCl elektrodokat alkalmaztam, melyeket ezüstdrótból, illetve ezüstözött platinadrótból, KAg(CN)₂-oldatban ezüstözve kb. 0.5 mA áramerősséggel 1.5 órán keresztül, állítottam elő. Az ezüstdrótot (ill. ezüstözött platinadrótot) 0.1 n HCl-ben 1.4 mA áramerősséggel 45 percen át klóroztam, majd desztillált vízben áztattam. Az így készült elektrodok HCl-oldatban egymással szembekepcsolva, tized millivolt nagyságrendben azonos potenciált mutattak. (Ha a felület fellazítása végett a már klórozott elektrodot katódnak kapcsolva redukáljuk, majd újra anódnak kapcsolva klórozzuk, szintén jól reprodukálható Ag/AgCl elektrodot nyerünk. Mivel azonban az előbbi eljárást teljesen megfelelőnek találtam, elektrodjaimat aszerint készítettem.)

Az üvegelektrod belsejébe kerülő Ag/AgCl elektrodot borostyánkő tartóba téve, paraffinnal az elektrolittal már megtöltött és a nyakánál mikrolánggal kihevített üvegelektrodra ragasztottam. Az üvegelektrodot kihevített nyakánál borostyánkővel szigetelt fogóba fogtam be. Így véltem az üvegelektrodot külső hatásoktól elszigetelhetőnek.

A külső oldatba merülő Ag/AgCl elektrodot Blum E.⁵² nyomán a 7. ábrán látható alakban készítettem. Az Ag/AgCl elektrodot magába záró edény AgCl-el telített cc. KCl-oldattal van megtöltve a diffúziós potenciálnak minimumra való csökkentése végett. Az edény alsó vége felfelé van hajlítva, hogy a nagyobb faj-súlyú telített KCl-oldat a mérendő oldattal ne keveredjék.



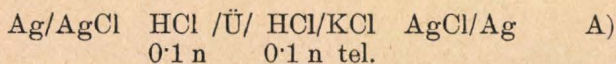
7. ábra

⁵¹ Blum. E.: Doktori értekezés 9. o. 1936.

⁵² Blum E.: Doktori értekezés 6. o. 1936.

A mérendő oldat egy kb. 60 cm³-es lapos pohárkába került. Használaton kívül az üvegelektrod desztillált vízben állt; használat előtt a mérésre kerülő oldattal mindig gondosan leöblítettem.

Az elektromotoros erő mérésére Du Bois—Reymond—Poggendorf kompenzációs módszerét alkalmaztam, ellenállásul 200 ohmos Wilsmore-szekeřnyrt használva. Nulleszközül Dolezalek-féle bináns-elektrométer, illetve Thomson-féle kvadráns-elektrométer szolgált. A mérések szoba-hőmérsékleten (23·5—25 C°) történtek.



lánc elektromotoros ereje, ha az üvegelektrod aszimmetria potenciálja zérus, 83 mV.⁵³ Az ettől való eltérés az aszimmetria potenciál, mely az általam készített üvegelektrodoknál egy nap folyamán állandó volt, egyik napról a másikra azonban megváltozott, pl. a következő adatok szerint:

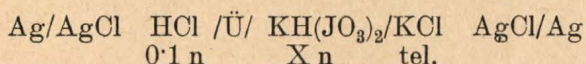
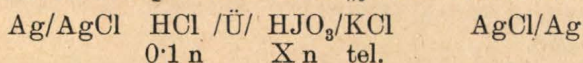
A) alatti lánc elektromotoros ereje:

IV. 24-én:	80 mV
25-én:	71 mV
27-én:	69 mV
28-án d. e.:	68 mV
28-án d. u.:	64 mV
29-én:	70 mV

Egy másik üvegelektrodnál:

V. 10-én:	77 mV
11-én:	74 mV
12-én:	84 mV
14-én:	75 mV
15-én d. e.:	68·5 mV
15-én d. u.:	66·5 mV
17-én:	76 mV

Az aszimmetria potenciál ezen „járása“ miatt az

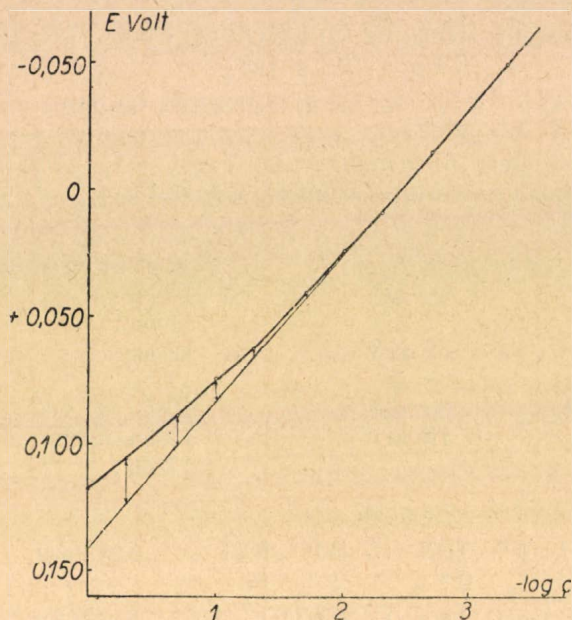


láncok elektromotoros erejét négy, illetve öt különböző üvegelektrod-dal mértem, hogy az egyes membránok individuális sajátosságait (aszimmetria potenciál, izolációs ellenállások, stb.) a lehetőség szerint kiküszöböljem. Minden mérési sorozat előtt és után lemértem az üvegelektrod potenciálját 0·1 n HCl, 0·01 n HCl és 0·001 n HCl külső oldatokkal. Csak azon mérési sorozatot fogadtam el, melynél a mérés előtti és utáni ezen adatok megegyeztek, azaz midőn az aszimmetria potenciál mérés közben állandó maradt. Az összehasonlításhoz szolgáló sósav-oldatok pH-ját, chinhidron elektródot készítve velük, 0·1 n kalomelelektroddal szemben állapítottam meg. Az üvegelektrodot a mérendő oldattal mindig előbb leöblítettem és rövid ideig benne áztattam. A potenciál néhány percen belül beáll egy értékre, melyen hosszabb ideig megmarad.

A mért elektromotoros erőket az V. és VI. táblázat mutatják az I—IV. ill. az I—V. oszlopokban. Ezek az értékek egymástól eltérnek. Ha azonban az üvegelektrod aszimmetriapotenenciájával — melyet 0·1-n sósavat használva külső oldatul, a 83 millivolttól való eltérés

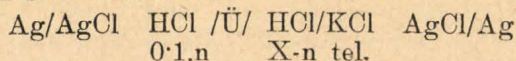
⁵³ Blum E.; loc. cit.

ad meg — korrigáljuk ezen értékeket, az I'—IV' ill. az I'—V' oszlopokban feltüntetett, egymáshoz közeleső elektromotoros erőket kapjuk, melyek átlagértékét az E_x rovat tartalmazza. Az E_x elektromotoros erőt $-\log c$ ellenében derékszögű koordináta-rendszerben felvive, a kapott görbe (8. ábra) oly arányban tér el a sósav megfelelő grafikonjától, mint az a jódsav, ill. káliumbijodát elektrokémiai tulajdonságainak megfelel.

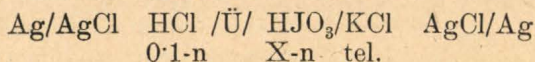


8. ábra.

Ezért a jódsav- (és ugyanígy a káliumbijodát-) oldatok aktivitási koefficienseinek számításánál az



és az



láncok elektromotoros erői közti különbség szolgált a számítás alapjául. Ugyanis feltételezve, hogy az elektromotoros erőnél a jódsavnál mérhető csökkenést az aktivitások különbözősége okozza, írhatjuk

$$E_{\text{HCl}} - E_{\text{HJO}_3} = 0.05915 \log \frac{a_{\text{HCl}}}{a_{\text{HJO}_3}}$$

Az $E_{\text{HCl}} - E_{\text{HJO}_3}$ különbség az $E = f(\log c)$ görbéből (8. ábra) minden koncentrációnál mint az ordináták különbsége leolvasható, a_{HCl} is ismeretes lévén⁵⁴ az

$$a_{\text{HJO}_3} = \gamma c$$

összefüggés alapján γ kiszámítható.

⁵⁴ Landolt-Börnstein II. Ergb. II. Teil. 1118, 1931.

V. táblázat.

Ag/AgCl HCl /Ü/ HJO₃ KCl AgCl/Ag
0·1 n x n tel.

Koncent- ráció x mol/lit.	I. Volt	II. Volt	III. Volt	IV. Volt	I'=I— 0·009 V Volt	II'=II+ 0·0045 V Volt	III'=III+ 0·0035 V Volt	IV'=IV+ 0·005 V Volt	Ex Volt
0·0005	—0·0395	—0·0550	—0·0640	—0·0565	—0·0485	—0·0505	—0·0505	—0·0515	—0·050
0·001	—0·0235	—0·0375	—0·0465	—0·0360	—0·0325	—0·0330	—0·0330	—0·0310	—0·0325
0·002	—0·0060	—0·0195	—0·0295	—0·0190	—0·0150	—0·0150	—0·0160	—0·0140	—0·015
0·005	0·0175	0·0045	—0·0040	0·0045	0·0085	0·0090	0·0095	0·0095	0·009
0·01	0·0330	0·0200	0·0110	0·0190	0·0240	0·0245	0·0245	0·0240	0·024
0·02	0·0490	0·0360	0·0265	0·0360	0·0400	0·0405	0·0400	0·0410	0·0405
0·05	0·0715	0·0575	0·0490	0·0585	0·0625	0·0620	0·0625	0·0635	0·0625
0·1	0·0835	0·0705	0·0605	0·0695	0·0745	0·0750	0·0740	0·0745	0·0745
0·2	0·0975	0·0840	0·0770	0·0860	0·0885	0·0885	0·0905	0·0910	0·0895
0·5	0·1135	0·1015	0·0940	0·1025	0·1045	0·1060	0·1075	0·1075	0·1060
1·0	0·1210	0·1145	0·1055	0·1165	0·1120	0·1190	0·1190	0·1215	0·118

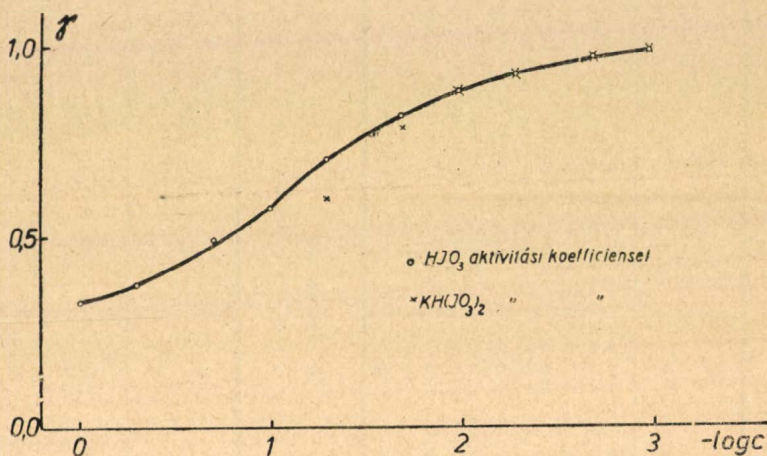
VI. táblázat.

Ag/AgCl HCl /Ü/ KH(JO₃)₂KCl AgCl/Ag
0·1 n x n tel.

Koncent- ráció x mol/lit.	I. Volt	II. Volt	III. Volt	IV. Volt	V. Volt	I'=I— 2·5 mV Volt	II'=II+ 3·5 mV Volt	III'=III+ 10 mV Volt	IV'=IV— 5·5 mV Volt	V'=V— 4·5 mV Volt	Ex Volt
0·0005	—	—0·0550	—0·0575	—0·0475	—0·0490	—	—0·0515	—0·0475	—0·0530	—0·0535	—0·051
0·001	—0·0285	—0·0375	—0·0410	—0·0295	—0·0305	—0·0310	—0·0340	—0·0310	—0·0350	—0·0350	—0·033
0·002	—0·0090	—0·0195	—0·0225	—0·0110	—0·0125	—0·0115	—0·0160	—0·0125	—0·0165	—0·0170	—0·015
0·005	0·0135	0·0000	0·0000	0·0110	0·0095	0·0110	0·0035	0·0100	0·0055	0·0050	0·007
0·01	0·0295	0·0185	0·0160	0·0275	0·0260	0·0270	0·0220	0·0260	0·0220	0·0215	0·024
0·02	—	0·0350	0·0330	0·0425	0·0415	—	0·0385	0·0430	0·0370	0·0370	0·039
0·05	0·0615	0·0525	0·0500	0·0600	0·0600	0·0590	0·0560	0·0600	0·0545	0·0555	0·057

A jódsavnál nyert aktivitási koeficienseket a VII. táblázat és a 9. ábra grafikonja mutatják. A táblázat utolsó oszlopa összehasonlítás céljából *E. Abel*, *O. Redlich* és *P. Hirsch* fagyáspontcsökkenésméréseiből számított aktivitási koeficienseket⁵⁵ tünteti fel. A 0,5-n és az 1,0-n koncentrációjú jódsavnál az aktivitási koeficienseknek a fagyáspontcsökkenésből számított értéktől való nagyobb eltérését az üvegelektrod ú. n. „savi hibája” okozhatja, mely e koncentrációknál már észrevehetően fellép.

A VIII. táblázat az előbbihez hasonló módon a káliumbijodátoldatoknak az aktivitási koeficienseit tartalmazza. Két utolsó, legtöményebb oldatánál nyert aktivitási koeficiensek a jódsav megfelelő aktivitási koeficienseitől eltérnek, valószínűleg azért, mert a $\text{KH}(\text{JO}_3)_2$ képletnek megfelelően kétszer akkora az összes ionkoncentráció.



9. ábra.

Összefoglalás.

1. Előállítottam a merkurojodátot oly tisztaságban, hogy másodfajú higanyelektrodnál depolarizátorul alkalmazhattam. Legcélszerűbbnek találtam a merkurojodátot előállítani gyengén salétromsavas merkuronitrátoldat és káliumjodátoldat elegyítése után, mely esetben a merkurojodát a kalomelhez hasonló porszerű állapotban válik le.

2. Az előállított merkurojodát felhasználásával a kalomelelektrodhoz hasonló merkurojodát-elektrodokat készítettem a levegő (oxigén) teljes kizárásával, elektrolit gyanánt KJO_3 -oldatokat alkalmaztam. Az elektrodok állandóaknak és jól reprodukálhatóaknak bizonyultak. Sikertült a diffúziós potenciálokat is messzemenően állandóvá és reprodukálhatóvá tenni a diffúziósrétegnek kapilláris csőben történő gondos előállítása által.

⁵⁵ Z. f. phys. Chem. A, 170, 112; 1934.

VII. táblázat.

Ag/AgCl HCl /Ü/ HJO₃/KCl AgCl/Ag
0·1-n X-n tel.

Koncentráció mol/lit X	E _{HJO₃} Volt	E _{HCl} Volt	E _{HCl} ·E _{HJO₃} Volt	γ	γ fagyáspont- csökkenésből ²
0·0005	—0·0500	—	—	—	—
0·001	—0·0325	—0·0325	—	0·965 ¹	0·961
0·002	—0·0150	—	—	0·953 ¹	0·944
0·005	0·0090	—	0·0005	0·910	0·908
0·01	0·0240	0·0250	0·0010	0·870	0·8646
0·02	0·0405	—	0·0020	0·809	0·8043
0·05	0·0625	—	0·0045	0·696	0·6910
0·1	0·0745	0·0830	0·0085	0·571	0·5805
0·2	0·0895	—	0·0115	0·490	0·4570
0·5	0·1060	—	0·0180	0·376	0·2938
1·0	0·1180	—	0·0230	0·331	0·1856

VIII. táblázat.

Ag/AgCl HCl /Ü/ KH(JO₃)₂/KCl AgCl/Ag
0·1-n X-n tel.

Koncentráció mol/lit X	E _{KH(JO₃)₂} Volt	E _{HCl} Volt	E _{HCl} ·E _{KH(JO₃)₂} Volt	γ
0·0005	—0·051	—	—	—
0·001	—0·033	—0·033	—	0·965 ¹
0·002	—0·015	—	—	0·953 ¹
0·005	0·007	—	0·0005	0·910 ³
0·01	0·024	0·025	0·0010	0·870 ³
0·02	0·039	—	0·0030	0·778
0·05	0·057	—	0·0085	0·595
0·1	—	0·083	—	—

¹ u. a. mint a sósavé.² Z. f. phys. Chem. A, 170, 112; 1934.

Landolt-Börnstein, V. Aufl. 3. Ergb. 3. Teil. 2144, 1936.

³ u. a. mint a jódsavnál.

3. Mérttem $25 \pm 0.05^\circ \text{C}$ hőmérsékleten a merkurojodát-elektrodokból felépített koncentrációs galvánláncok elektromotoros erejét, valamint a merkurojodát-elektrodok és 0.1-n kalomelelektrod között fennálló potenciálkülönbséget. A nyert eredményekből számítottam a KJO_3 aktivitási koefficienseit.

4. A kapott aktivitási koefficiensek felhasználásával számítottam a merkurojodát-elektrod normálpotenciálját, melyet 0.3942 Volt-nak találtam. Ugyancsak az aktivitási koefficiensek felhasználásával számítottam a merkurojodát oldékonysági szorzatát, mely az irodalomban található két — egymástól 10^{-5} nagyságrendben eltérő — adat közé esően $1.94 \cdot 10^{-14}$ értékűnek adódott.

5. Elektrolit gyanánt jódsavat vagy káliumbijodátot tartalmazó merkurojodát-elektrodok előállítása nem sikerült, mivel a jodát-ionok erős oxidáló hatást fejtenek ki.

6. A jódsav és káliumbijodát aktivitási koefficienseit saját készítésű üvegelektrodokkal végzett mérések eredményeiből számítottam.

* * *

Dolgozatomat a Pázmány Péter Tudományegyetem általános és fizikai-kémiai intézetében készítettem. E helyen is hálás köszönetet mondok *dr. Gróh Gyula* egyetemi ny. r. tanár úrnak, aki a kísérletek elvégzését számomra lehetővé tette és *dr. Schay Géza* egyetemi c. ny. rk. tanár úrnak, hogy figyelmemet erre a témára felhívta és munkámat értékes tanácsaival támogatta.

Verhalten der Merkurojodat-Elektrode und Aktivität der Jodatlösungen.

Aus sehr reinem Merkurojodat konnten Elektroden von der Art der Kalomel-elektrode hergestellt werden. Dieselben waren beständig und gut reproduzierbar. Ihre Herstellung erfolgte unter völligem Luftabschluss; selbst aus den Elektrolytlösungen wurde der gelöste Sauerstoff sorgfältig entfernt.

Die elektromotorische Kraft von Galvanketten, bestehend aus $\text{Hg}/\text{Hg}_2(\text{JO}_3)_2$ x—n KJO_3 -Elektroden wurde bei der Temperatur von $25 \pm 0.05^\circ \text{C}$ geprüft. Das Diffusionspotential wurde theoretisch wie praktisch ausgeschaltet. Aus den Ergebnissen sind die Aktivitätskoeffizienten der Kaliumjodatlösungen zu errechnen; dieselben zeigen geringe Abweichungen von jenen Werten, die sich aus der Gefrierpunktniedrigung ergeben (Tab. IV.). Mit Hilfe der aus der EMK errechneten Aktivitätskoeffizienten ergibt sich das Normalpotential der Merkurojodatelektrode zu 0,3942 Volt, bei 25°C . Das Löslichkeitsprodukt beträgt, auf einund-dieselbe Weise errechnet, bei 25°C : $1.94 \cdot 10^{-14}$.

Es gelang nicht, Merkurojodat-Elektroden mit Jodsäure oder Káliumbijodat als Elektrolyt herzustellen, wegen der oxydierenden Wirkung der Jodat-Ionen in saurer Lösung. Die Aktivitätskoeffizienten von Jodsäure- und Káliumbijodatlösungen wurden aus den Messergebnissen mit selbst hergestellten Glaselektroden berechnet. (Tab. VII., VIII.)

I. Takács,

Gázanalitikai problémák.

Szabó Zoltán-tól (Kolozsvár).

Érk. 1943. III. 19.

Dacára annak, hogy a gázanalitika néhány minden szempontból kitünőnek minősíthető eljárás felett rendelkezik, mégis a fejlődési foka az elemző kémia egyéb ágainak mai állásához mérve elmaradottnak mondható. Ennek oka részben annak tulajdonítható, hogy a gázanalitika olyan speciális elveken épült fel, melyek az elemző kémia egyéb módszereivel kevés rokonságot mutatnak fel és így azok fejlődése nem hatott ki a gázanalitika előbbvitelére, másrészt azok a szempontok, amelyek a gázanalitika egyes ágazataiban ép a legutóbbi évek folyamán a legszebb sikereket aratták, csak szűk körben voltak alkalmazhatók. A következőkben a gázanalitika néhány olyan problémájára óhajtok rámutatni, amelyek többéves gázanalitikai vizsgálataink során intézetemben felmerültek és amelyeknek közelebbi kimunkálása hozzájárulhat a fejlődéshez. Természetesen anélkül, hogy a tárgy teljes kimerítése célunk lehetne.

1. A gázanalitikának egyik kétségtelen hiányossága, hogy igen kevés a kvalitatív része. A gázok minőségi kimutatására több esetben csak a mennyiségi meghatározás adataiból következtetünk. Különösen nehéz bizonyos mikroanalitikai gázmennyiségekkel való dolgozás esetén egy minőségi vizsgálat elvégzése. Csak néhány gáz esetében rendelkezünk olyan gáz-folyadék között lejátszódó reakcióval, amelyek ezen gázok kimutatását biztosan és kényelmesen lehetővé teszik. Itt is szerepel azonban még a készülék problémája, tehát az a kérdés, hogy a gázt miképpen vigyük úgy reakcióba, hogy utána ugyanezeket a gázmennyiségeket újabb minőségi vizsgálatnak vethessük alá.

Feltétlenül fontos feladata a gázanalitikának, hogy azokat a színreakciókat, amelyek a kimutatásra alkalmasnak bizonyultak, a mikro- vagy félmikroanalízis számára koloriméteres meghatározás alakjában hasznosítsa. A gázanalízisek módszereiből következik, hogy a százalékos összetétel meghatározásánál a hiba egy bizonyos határ alá nem szorítható. Éppen ezért az igen kis százaléokban előforduló gázok elemzése a szokásos módszerekkel mindig igen nagy hibával van megterhelve. Ezekben az esetekben a kis mennyiségű gázok koloriméteres meghatározása az egyik célravezető eszköz. Igen kedvező lehetőségek nyílnak itt egyes különösen reakcióképes gázok meghatározására, mint az oxigén (a mangánhidroxid barnulása, a színtelen kuproammóniák megkékülése), a kénhidrogén (ólomacetát-reakció, Fischer-féle reakció), szénmonoxid (palladiumkloridos reakció), ózon (tetrametilbázis), acetilén (Ilosvay-féle reakció kuproammóniákkal).

Az igen kis mennyiségű gázok meghatározásának problémájával függ össze a kumuláció problémája. Ez abban áll, hogy a vizsgálandó gázelegy igen kis mennyiségben jelenlevő gázát egy alkalmas reagenssel elnyeletjük, reakcióba visszük, de a mennyiségét nem a térfogatcsökkenéséből számítjuk, hanem a reakció eredményét mérjük. Ezen elv alapján, ha elég nagy térfogatú gázelegyek állnak rendelkezésre, még igen kis mennyiségű gázok is kvantitatíve pontosan meghatároz-

hatók. Ez az eset áll fenn a NO meghatározásánál.¹ A vizsgálandó gázelegyet becsiszolt és csapos dugójú (lásd alább) üvegedényben kevés híg hidrogénhiperoxiddal hozzuk össze. A hidrogénperoxid a lassanként lecsapódó nitrogéndioxidot salétromsavvá oxidálja, amely a reakció teljes befejeződése után lúggal titrálható. Hasonló módon kumulálható mérhető mennyiséggé az oxigén is (lásd *Winkler* eljárását, továbbá saját eljárásunkat,¹ vagy CO_2 *Pettenhofer* szerint).

2. Ha a gázanalitikai kézikönyvek alapján egy adott esetben meghatározást óhajtunk elvégezni, csaknem mindig felmerül az a kellemetlen körülmény, hogy a gázanalitikai eljárások igen sokszor csak meghatározott körülmények között alkalmazhatók. Az egyes elnyeletési műveletek nem elég specifikusak, az eljárások *gyakorlati esetekben* nem mindig alkalmazhatók. Az etilén zavarja az acetilén meghatározását, az oxigén a szénmonoxidét, nem szólva bizonyos nagy elnyeletési együtthatójú gázok jelenlétéről, amelyek bármilyen folyadékban könnyen oldódva, az eredményeket meghamisíthatják.

Ezen problémán két irányban látszik lehetőség a segítségre. Az egyik az abszorbensek specificitásának a növelése, amire érdekes lehetőség nyílt az acetilén-etilén elválasztásával kapcsolatban. *Treadwell* és *Traube*² előírása szerint a lúgos merkuricianidoldat (20%-os töménységben) kitűnő abszorbense az acetilénnek és a meghatározást az etilén jelenléte nem zavarja. A mi kísérleteink ezt nem igazolták. A 2n lúggal készült oldat az etilént is nyeli, még pedig 20 perc alatt 10–15%-ot. Ha az oldatot nátriumnitráttal telítettük, az elnyelés csökkent, de 20 perc alatt még mindig 3% volt. Ekkor növeltük az oldat nátriumhidroxidtartalmát, amikor az többet nem nyelt etilént. Az ilyen specifikus acetilénreagens összetétele az eredeti 20 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ oldva 100 cm³ 2n NaOH-ban helyett a következő: 40 g $\text{Hg}(\text{CN})_2 + 66$ g NaOH-ban oldva 300 cm³-re.³

Ez a reagens még mindig nem elég specifikus annyiban, hogy a széndioxidot is elnyeli, tehát egy széndioxidtartalmú acetilénvizsgálatnál az előbb eltávolítandó. Ezen művelet elesik, ha az acetilén meghatározására a még specifikusabb ezüstnitrátoldatot alkalmazzuk, amely egy metán–szénmonoxid–széndioxid–etilén–acetilén–hidrogén-elegyből csak az acetilént vonja ki.

A hasonló kémiai sajátágú gázok elválasztására a másik módszer az adszorbens specificitásának növelése mellett a meghatározó reakciónál mutatózó különbségek felhasználása adja. Ilyen esettel van dolgunk pl. a savanyú gázok elemzésénél, amelyek lúgban valamennyien elnyelődnek, de a képződött sók különböző reakciói lehetővé teszik az egyes komponensek mennyiségére való következtetést.

Ennek a megoldásnak hasonló technikai problémái vannak, mint amiket már a kumulációval kapcsolatban említettünk. A térfogatcsökkenés mérésén alapuló eljárásoknál az elnyelés Hempel-pipettában történik, ahol az elnyelő folyadék össztérfogata legalább 200 cm³ és még mérsékelten tömény oldatoknál is ennek csak egy kis hányada használandó el. A keletkezett reakcióterméket tehát az elhasználatlan abszorbens feleslegesen hígítja és további vizsgálatát megnehezíti. Ezért ezen vizsgálatok elsősorban áramló gázok analíziseinél jöhetnek számba, amikor nagymennyiségű gázt tudunk kis térfogatú reagensen

átvezetni. Nyugvó gáznál ezt az elvet a lombikos eljárásnál lehet keresztülvinni, mint azt már a kumuláció problémájánál, a NO meghatározásával kapcsolatban említettem.

Az abszorpció szelektivitásának növelése történhet a nedves abszorbensekről a száraz abszorbensekre való áttéréssel is. A száraz abszorbens nagyobb szelektivitása két körülményen alapul: az egyik és fontosabbik az, hogy az elnyelendő gáz és a szilárd abszorbens között bizonyos esetekben gyorsabban folyik le a reakció, mintha az abszorbenst vizes oldatban alkalmazzuk. Másik körülmény pedig, ami a száraz abszorbensek nagyobb szelektivitását lehetővé teszi az, hogy ebben az esetben elmaradnak az oldószer és a gázok között fellépő nem kívánt folyamatok.

A száraz abszorbensek külön technikai megoldást igényelnek. Hempel-féle gázanalízisben nem alkalmazhatók. Ha a reakciósebesség nem nagy, vagy az abszorbens és a gáz érintkezése magától még nem indítja meg a reakciót (pl. melegítésre van szükség), akkor a szilárd abszorbens könnyen és kényelmesen alkalmazható az analizáló lombikban a nyomásmérésen alapuló eljárásoknál. Másik megoldást nyújt *Blacet* és *Leighton*⁴ amerikai szerzők munkája. Ekkor az abszorbens kis üvegpálcákon egy harang alá vihető be, amelyben az analizálandó gáz foglal helyet. Az intézetben a Hempel-féle eljárást módosítottuk úgy, hogy szilárd abszorbensek is alkalmazhatók legyenek.⁵ A gázt a mérőbürettából nem egy Hempel-féle pipettába, hanem egy, a száraz abszorbenssel megtömött kapillárison át vezettük egy másik bürettába és onnan ugyancsak a kapillárison vissza az elsőbe. A kapillárisnak az abszorbenssel nem töltött részei üveggyapottal vannak megtöltve, hogy a káros teret minél kisebbé tegyék.

Nem okoz különösebb problémát természetesen a száraz abszorbensek alkalmazása, ha nem nyugvó, hanem áramló gázzal van szó.

3. A szénhidrogének elemzése a gázanalízis egyik legfontosabb területe és jelenleg az a helyzet, hogy a mélyhűtési eljárás, különösen ha egyéb módszerekkel is kombináljuk, pontos vizsgálatokat tesz lehetővé, de igen körülményes és hosszadalmas, amellet bonyolult eszközöket és cseppfolyós levegőt kíván meg. Ezek a körülmények az eljárás szélesebbkörű alkalmazását erősen korlátozzák.

A szénhidrogének részleges elégetése különösen szélsőséges keverési arányoknál nem ad pontos eredményeket. Ennek az oka egyrészt az, hogy a hőmérsékletet az elválasztás érdekében olyan értékeken kell tartani, amikor az első gáz sem ég el mindig tökéletesen, vagy magasabb hőmérsékleten pedig már a másik gáz is részben elég. Másrészt az, hogy a katalizátor igen hamar elveszti az aktivitását és az elégés tökéletlenné válik. Talán egy kevésbé érzékeny, de mégis hatásos katalizátor segít a helyzeten.

Egyszerű eszközökkel véghezvihető és abban az esetben, mikor két szénhidrogént kell szabad hidrogén mellett meghatározni, elvileg a legpontosabb eredményeket adja az az eljárás, amikor a szénhidrogéneket hevítéssel szénre és hidrogénre bontjuk el. Ekkor a nyomásnövekedés megadja a kötött hidrogén mennyiségét, egy másik meghatározással (robantással) pedig megkapjuk az összes szén mennyiségét. Ezen elv gyakorlati kidolgozása intézetemben folyamatban van. Három

gáz együttes meghatározása a kontrakció, a keletkezett széndioxid mérése és a feleslegben alkalmazott oxigén visszamérése útján olyan nagy kísérleti hibákkal van terhelve, hogy azt csak egészen közelítő értékek meghatározására használhatjuk fel.

Az éghető gázok elrobbantása gyors és pontos meghatározást tesz lehetővé. Mégis az a körülmény, hogy ezek a robbanások elágazó láncreakciók alakjában folynak le, sokszor kellemetlenül befolyásolhatja az elemzés kivitelét. Bizonyos gázok (pl. az acetilén) olyan hevesen robbannak, hogy veszélyeztetik az üvegekészüléket. Másik probléma pedig abból adódik, hogy bizonyos gázoknak olyan szűk nyomáshatárok között van a robbanthatósága, hogy sokszor, különösen ha nem vagyunk a körülbelüli összetételről tájékoztatva, az elrobbanás csak többszöri próbálkozás után sikerül. Különösen áll ez, ha a gáz-elegy nagy százalékban tartalmaz indifferent gázokat. További nehézség aztán még abban rejlik, hogy az elrobbantandó gázok rendszerint nehezen éghetők el katalitikusan is. Pl. a metán, melynek robbanási határa 5—15 térfogatszázalék, izzó rézoxidon átvezetve is tökéletesen elég el.

4. A gázok elemzésére egyes fizikai állandóknak a mérése is lehetőséget nyújt. Ezek az eljárások azonban inkább csak az összetevő gázok keverési arányának megállapítására valók, ennek megfelelően a technikában terjedtek el, ahol az áramló gázok összetételét ellenőrzik velük. Ilyen összetételellenőrzésre alkalmas fizikai állandók a fajsúly, az elnyelőképesség, a fénytörőképesség és a hővezetőképesség. A fajsúlyok különbözőségén alapulnak a gázmérlegek. Színes gázok koncentrációjának meghatározása kényelmesen történhet a Lambert—Beer-törvény alapján végzett fotometrálásból. Az interferométer az egyszer beállított koncentrációviszony állandóságának ellenőrzésére a legalkalmasabb. A hővezetőképesség mérésén alapuló módszerek tették lehetővé a legpontosabb és a legelegánysabb gázanalitikai vizsgálatokat, amelyek a para- és ortohidrogén, továbbá a hidrogén és deuterium elegyek meghatározásánál játszanak főszerepet.

Hogy ezek a fizikai módszerek a szorosan vett kémiai gázanalízisen mennyire lesznek felhasználhatók, azt a jövő kutatások döntenek el.

5. A gázanalitika további fejlődésében feltétlenül arra kell törekednie, hogy az eljárásainál a legegyszerűbb eszközöket alkalmazza. Ezek az egyszerű eszközök azonban ne csak egy-két eljárásnál használhatók, hanem lehetőleg általánosan alkalmazhatók legyenek. Cél az, hogy minél kevesebb eszközzel tudjunk minél több gázanalízist végrehajtani.

Különösen áll ez arra az esetre, ahol sorozatos vizsgálatokra van szükség. Ekkor azok az eljárások lesznek elsősorban alkalmazhatók, melyeknél a sorozatos vizsgálatot lehetővé tevő egység egyszerűen és olcsón elkészíthető, továbbá az elemzés során a meghatározás folyamatába való beiktatása nem vesz sok időt igénybe.

Intézetemben a közelmúltban kidolgoztunk egy gázanalitikai eljárást, amely a térfogatcsökkenés helyett a nyomáscsökkenés mérésén alapul.⁶ A módszer lényege az, hogy a vizsgálandó gázt egy leszívott, csappal és csiszolattal ellátott dugójú lombikba visszük és a nyomásának leérése után hozzáadjuk magába a lombikba az

abszorbenst. A reakció befejeződése után a nyomás újabb lemerése adja a vizsgált gáz mennyiségét. A nyomást egy, ugyancsak csiszolattal ellátott kapilláris manométeren olvassuk le. Az eddig lefolytatott vizsgálatok szerint ez a módszer igen alkalmas sorozatos vizsgálatok beállítására. A lombik előnye az is, hogy a kumulálást könnyen lehetővé teszi, amely problémáról már fentebb szó volt.

A kumuláció végrehajtására a lombikos módszer nem használható akkor, ha a gázt folytatólagos vizsgálatnak vetjük alá. Nem használható a Hempel-eljárás (1—5. pont) sem. Ellenben célhoz vezet egy hasonló elven alapuló eljárás, mint amilyent a szilárd abszorbensek alkalmazásával kapcsolatban ismertettem. A két bűretta közé egy U alakú, két végén kapillárisban végződő, közepén szélesebb csőből készült elnyelő berendezés veszi fel a kis, de elegendő mennyiségű elnyelőfolyadékot. Az elnyelőtér apró üveggyönggyel van megtöltve, a felület nagyobbítása céljából.

A gázanalitikának az eszközök egyszerűségén és mégis általánosan használhatóságán túl a jelenlegi háborús viszonyok között az anyaggal való takarékoskodásra is kell törekednie. Sajnos, a gázanalitikának éppen bizonyos klasszikus eljárásai igen nagy higany-mennyiséggel dolgoznak. Egyes esetekben a higany mint elzáró folyadék vízzel, vagy valamilyen más folyadékkal helyettesíthető, de nem mindig. A fentebb ismertetett nyomásmérésre visszavezetett gázanalitikai eljárásnak előnye az is, hogy elenyészően kevés mennyiségű higany szükséges hozzá.

De maguk az abszorbensek is lehetnek olyan anyagok, amelyeknek a beszerzése ma nehézségekbe ütközik. Ezért nem lehet közömbös az egyes meghatározásoknál elhasznált vegyszerek mennyisége. Nyomásmérési eljárásunk előnye, hogy aránylag kis, legtöbbször csak az éppen szükséges abszorbensmennyiségekkel dolgozik.

Kolozsvár, Egyetemi szervetlen és analitikai kémiai intézet.

Irodalom.

1. Megjelenik legközelebb a Ztsch. f. analytische Chemie-ben.
2. Treadwell és Traube: Helv. chim. Acta 2, 601 (1919).
3. Megjelenik legközelebb a Ztsch. f. analytische Chemie-ben.
4. F. E. Blacet és Ph. Leighton: Industr. and engin. Chem. 1931 (Analyt. Ed. 3.) 266.
5. Deák Zoltán: Az ezüstoxid és szénmonoxid reakciójának vizsgálata. Disszertáció, Kolozsvár 1942.
6. Megjelenik legközelebb a Ztsch. f. analytische Chemie-ben.

Gasanalytische Probleme.

Es wurden die Erfahrungen einer mehrjährigen gasanalytischen Praxis und die dabei auftauchenden Probleme geschildert. Ausführlicher wird das Problem der Kumulation und die Erhöhung der Spezifität der Absorbentien behandelt, endlich wird das vom Verfasser ausgearbeitete und auf der Druckmessung basierende gasanalytische Verfahren kurz dargelegt.

Kolozsvár, Institut für anorg. und anal. Chemie an der Universität.

Zoltán Szabó.

Néhány újabb laboratóriumi eszközről.

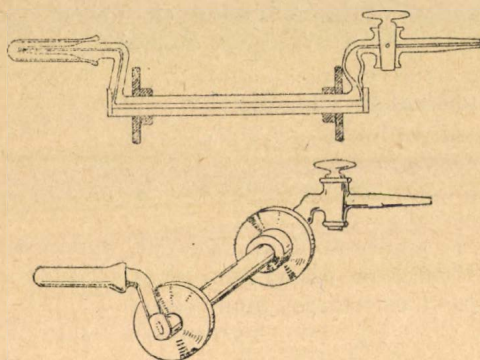
Békésy Miklós-tól.

A m. kir. József Nádor Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Mezőgazdasági Chemiai Intézetéből.

Érk. 1943. III. 26.

1. Mikropolarizációról.

A szerves vegyésznek gyakran kis mennyiségekkel, alig 1—2 mg-mal kell az optikai forgatóképességet meghatároznia. Annakidején *Fischer Emil*¹ dolgozta ki a mikropolarizációt vizes oldatokra. Az ő polarimétercsöve velejében olyan, mint a közönséges cső, de belső átmérője csak 1·5—2 mm. Bár ezek a csövek némely vizsgálatra alkalmasak, mégis nehéz velük bánni, kivált ha könnyen párologó oldószert, pl. kloroformot kell használni. *Abderhalden*² bővebb, de



1. és 2. ábra.

rövid csövet használt, ez esetben a leolvasási hibák nagyobbak és a párologási hiba is megmarad. Ezért saját kísérleteinkhez az 1. és 2. számú ábra szerinti csövet szerkesztettük.

A csövet szívással töltjük meg. Első kísérleteinknél a könyökökbe légbuborék került, ez azonban megszűnik, ha a csőhöz vezető kapillárist a 2. számú ábra szerint kissé elhajlítjuk. A csövet megtöltéskor úgy tartjuk, hogy benne a folyadék csak emelkedhes-

sék. Célszerű az oldat felszívására kis gumicsövet használni. A párologást kis kupakkal akadályozhatjuk meg.

Ilyen cső térfogata alig valamivel nagyobb a Fischer-félenél, mert a hozzávezető kapillárisokat vékony belvilágú csőből készíthetjük. Nagy előnye e csöveknek, hogy éppen a megtöltés módjánál fogva egy csepp folyadék sem vész kárba.

A csöveket bármely polariméterben használhatjuk, célszerű azonban a távcsövön a fényrekeszt szűkíteni, így intézetünk készülékén a fényrekeszt 1·2 mm-ről 0·5 mm-re szűkítettük.

Pontos mérések végzéséhez azonban erős fényforrás kell. Erre legjobb az analitikai kvareclámpa megfelelő fényszűrővel. A kvareclámpa fényéből a hátsó ablakon át a polariméterre erősített jénai üvegszűrőkkel (OG1, 1 mm és BG11, 20 mm) az 546·1 μ m zöld csíkot szűrtük ki. Kis kézi spektroszkóppal megvizsgálva, ezek a szűrők a zöld csíkon kívül csak igen kevés piros színű sugarat engedtek át, amit részben sikerült elnyelezni 5%-os rézgálicoldattal.

¹ *E. Fischer*, Ber. 44. 129, 1911.

² *E. Abderhalden*, München. Med. Wochenschrift, 1912: lásd *J. Houben*, Die Methoden d. org. Chemie I. Bd. 862—863, 1921.

Jó megvilágítás mellett a félárnyékszöget 1° -nál kisebbre állíthatjuk. Közöséges polarizálócső használatánál a kvarclámpa fényével még 0° -nál is mérhetünk, bár ekkor elméletileg sötét látómezőt kellene kapnunk, de a nikolok ily tökéletességgel nem készíthetők.

A polározó oldat fajsúlyának a meghatározására a 3. számú ábra szerinti kis pipattaszerű piknométert használtuk. Ez a piknométer lényegében a *Pregel*-féle³ betöltő és a *Sprengel*—*Ostwald*-féle⁴ piknométer kombinációja.

A piknométert *a* helyzetben szívással megtöltjük, majd az oldatot jelig visszafolyatva, a piknométert *b* helyzetbe átbuktatjuk. Aközben a folyadék a piknométer hegyéből visszahúzódik a piknométer tágasabb részébe, ami a további párolgást megakadályozza.

Berendezésünk használhatóságát a következő 1. számú táblázat mutatja. Ezeket a méréseket az ergotaminin nevű anyarozs-alkaloidával végeztük. Az ergotaminin forgatása *Smith*⁵ és *Timmis*⁵ mérései szerint abs. kloroformban $[\alpha]_{546}^{18} = +450^{\circ}$.

1. számú táblázat.

Bemérve g	Oldat súlya g	Fajsúly	Forgatás	Csőhossz cm	$[\alpha]_{546}^{18}$
0.00279	0.84453	1.494	1.11	5	450
0.00432	1.29035	1.494	1.11	5	444
0.00425	0.92976	1.495	1.56	5	456
0.00385	0.79386	1.494	1.66	5	458
0.00207	0.66097	1.493	1.02	5	436
0.00458	1.35684	1.494	1.14	5	452
0.00180	0.55402	1.496	1.07	5	440
0.00207	0.64085	1.494	1.10	5	456

A táblázat szerint a hibák $\pm 2\%$ -nál többnyire kisebbek, csak egyszer találtunk 3% -os eltérést. Figyelembe kell vennünk, hogy a mérések 0.01° -os eltérése a fajlagos forgatásban 3° -ot tesz ki, továbbá, hogy a mérésekhez csak néhány mg anyagot használtunk, így az elért pontosság mindenestre kielégítő.

2. Szétszedhető chromatografáló küvetta.

A chromatográfiát az elmúlt 10—15 esztendő óta nemcsak a szerves kémiai laboratóriumokban, hanem már a szervesetlen vizsgálataknál is használják. A szerves kémiában ép úgy a mindennapi műveletek közé fog tartozni, mint ma pl. a frakcionált desztilláció.

³ *F. Pregel*, Die quantitative organische Mikroanalyse, 1930.

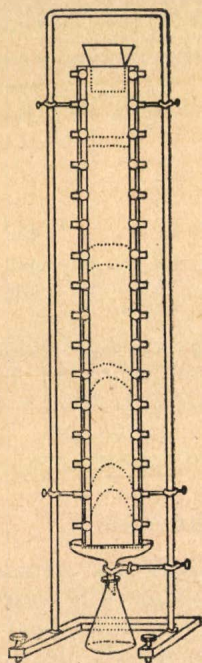
⁴ *Ostwald*, J. f. prakt. Chem. 16, 386, 1877.

⁵ *S. Smith* és *G. M. Timmis*, J. Chem. Soc. London 1930, 1390.

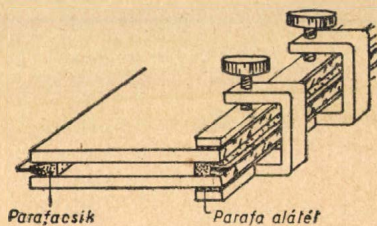
A chromatografálást gyakorlatban megnehezíti az, hogy hosszú adszorpciós oszlopot nehéz a csőből kitolni. Ismeretes, hogy a rétegek a cső falánál előrefutnak és kúpalakúan helyezkednek el, mikor az úgynevezett „elrejtett rétegek” keletkeznek. Zechmeister⁶ könyvében azt mondja, hogy ilyenkor a vegyésznek a szobrászhoz hasonlóan kell a rétegeket egymásból kifaragnia. Gyakran azonban a művészet sem vezet célhoz, mert az oszlop, kivált a könnyen párologó folyadékoknál, kiszárad és szétesik. A több részletben való chromatografálás nem minden esetben alkalmazható, mert a természetes kísérőanyagok elmaradása a további adszorpciót és a rétegek kifejlődését esetleg megnehezíti, azonkívül kényelmetlen is, mert az átfolyt oldatot újból kell besűríteni. Ezért kísérleteinkhez ezen fogyatékoságokat kiküszöbölő adszorpciós küvetát szerkesztettünk.

Elvileg elrejtett rétegek képződését úgy szüntethetjük meg, hogy az oszlop külső rétegét, a köpenyfelületét használjuk csak chromatografálásra, amire lapos küvetta alkalmas. A rétegek ugyan a lapos küvetában is előrefutnak a szélek felé, de ez nem zavarja a vizsgálatot, mert a küvetta szétszedése után a rétegeket könnyen elválaszthatjuk.

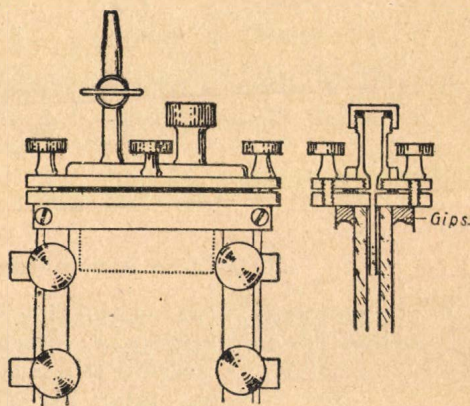
A küvetát két üveglap közé szorított parafacsikból állítottuk elő (lásd 4. és 5. számú ábrát). A vizsgálatához a küvetta aljába vatta-



4. ábra.



5. ábra.



6. ábra.

⁶ L. Zechmeister és L. v. Chohnoky, Die Chromatographische Adsorptionsmethode. Wien, Springer, 1938.

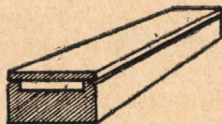
csíkot tömünk és az adszorbenst szuszpenzió alakjában felöntjük. Az egyenletes ülepedést az által segítjük elő, hogy az adszorbenst időnkint furnírcsíkkal letömködjük.

Ha az oszlop hosszú, az átszívárgás lassú, ezt azonban nyomással növelhetjük. Erre a célra a 6. számú ábra szerinti gipsszel felerősíthető feltétet készítettünk. Gyakran elegendő, ha a nyomást csak a chromatografálás végén alkalmazzuk, hogy az adszorbens egyes szemcséi között visszatartott oldószert kisajtoljuk. Ilyenkor a nyomás bevezetése a küvetta fent is vattacsíkot szorítunk és e közé helyezzük a nyomóvezetéket, majd pedig a vatta fölötti részt gipsszel kiöntjük.

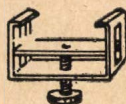
Gyakran ha szintelen, nem fluoreszkáló anyagot chromatografálunk, az egyes rétegeket csak a küvetta szétszedése után kereshetjük meg. Ezt megkönnyíthetjük, ha az üveglapra a 7. számú ábra szerinti kis csapot erősítünk, mellyel a chromatografálás menete alatt bármikor próbát vehetünk ki akkor, ha az oszlop nyomás alatt van.



7. ábra.



8. ábra.



Mikrokémiai vizsgálatokhoz a 8. számú ábrán látható vájt üveg-küvetta használjuk, amelyet 4%-os agar-agar oldattal tömítünk. E célból a küvetta kissé felmelegítjük, majd pedig ecsettel a felmelegített agar-agar oldatot a szélekre kenjük, amikor az a kapilláris erők folytán a résekbe húzódik és kitölti őket. Ha vizes oldatot chromatografálunk, tömítő anyagul legjobban a stearin vált be. Ezek a tömítőszerek azért alkalmasak, mert a küvetta a chromatografálás után könnyen szétszedhetjük.

3. Nagy vákuumú szárító cső.

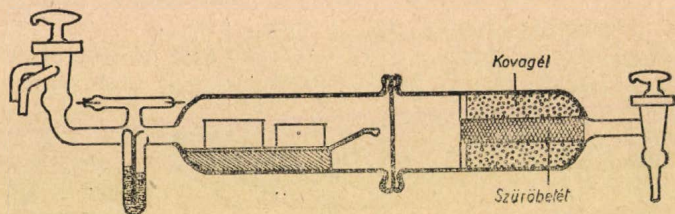
Szárítószerül a szokásos P_2O_5 helyett vizsgálatainkhoz kovagélt használtunk, mely azért sokkal jobb, mert nem folyósodik el, könnyen regenerálható és nemcsak a vízgőzt, hanem az organikus gőzöket is jól adszorbeálja; így az alacsony alkoholok gőzét, az étert, acetont, ezenkívül meglehetősen jól adszorbeálja az aromás szénhidrogéneket, kisebb mértékben a parafinsorbéli szénhidrogéneket és azok halogénszármazékait.

Kísérleteink közben, mikor a kovagélt magában a szárítóberendezésben akartuk regenerálni, néha akkor keletkezett nagy vákuum, amikor a készüléket evakuáltuk és közben a gélt hevítettük. Ennek oka az, hogy ilyenkor a levegőt a felszabaduló vízgőz kiszorítja és ezt azután a kovagél kihülés közben elnyeli. E megfigyelésből kiindulva arra törekedtünk, hogy a készüléket vízzel telíthessük anélkül, hogy vízpára csapódjék le benne. Felhasználtuk Maschkenak⁷

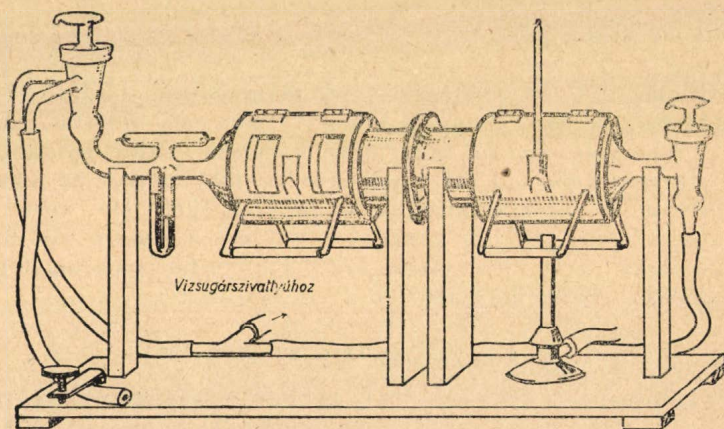
⁷ O. Maschke, Poggendorfs Ann. d. Phys. u. Chem. CXLVI. 5. Sor 26, 1872; O. Kausch után idézve, Das Kieselsäuregel u. die Bleicherden, 1927.

azt a megfigyelését, hogy a kovagél a vízgőzt a hőfok emelkedésével csak lassan adja le. Így magából a kovagélból fejlesztthettük a készülék telítéséhez szükséges vízgőzt. Ha a vízgőz fölöslegét csapos rendszer segítségével eltávolítottuk, páralecsapódás nem volt.

Készülékünket, melynek végleges alakját mutatja a 9. és 10. számú ábra, nagyobb ürmérettel készítettük el, mert nemcsak az égetéshez szükséges mennyiségeket, hanem nagyobb és terjedelmesebb anyagokat is kellett szárítanunk. A gél a jobboldalon a szitabetét és az üvegfal közé körkörösén helyeztük el, mert így egyrészt könnyebb volt azt átmelegíteni, másrészt a gél nagyobb felületen érintkezik a gázokkal és így gyorsabban adszorbeál. A készülék baloldali részébe hőátvitel



9. ábra.



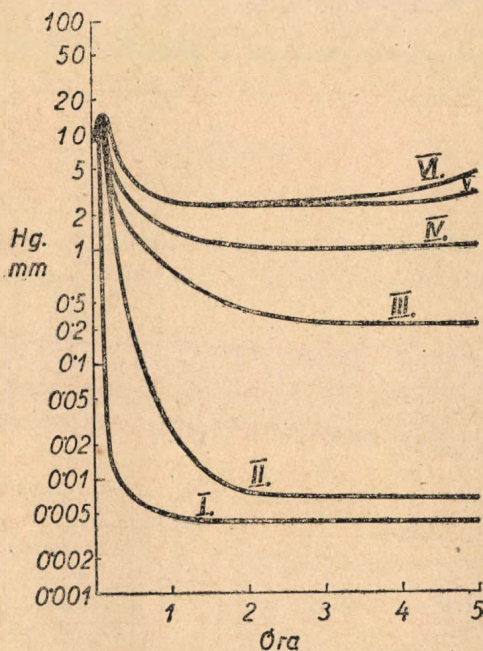
10. ábra.

fokozására fémbetétet tettünk. A készülékre az elővákuum méréséhez rövidített manométert, majd a nagy vákuum becsülésére kis kisülési csövet alkalmaztunk. Mind a gél, mind a szárítandó anyag felmelegítésére gázzal vagy villannyal fűthető, könnyen levehető alumínium-köpenyt használtunk.

A készülék üzembehelyezésekor a gél 4–6 cm³ vízzel megnedvesítjük, majd összeállítva a készüléket, a fűtést beállítjuk. A jobboldali csapon a készüléket a vízszugárváltóval evakuáljuk, miközben a baloldaltól a szorítón át kis légáramlatot engedünk, hogy a felesleges vízpárát elvezethessük. Ha a gél 150–180 C°-ra melegedett, lezárjuk a légáramlatot, majd rövid idő után átváltjuk a csapot, hogy

az is a vízsugárszivattyúval kerüljön összeköttetésbe, néhány perc múlva a gél oldalán levő csapot is lezárjuk. Így a hevítés közben folyton fejlődő vízgőz a jobboldalról a baloldalra húzódva, kiszorítja a levegőt. Ha a gél 270–300 C^o-ra melegedett, lezárjuk a készüléket, levesszük a fűtőköpenyt és a gélét kihűlni hagyjuk.

A mérések, melyeket ezzel a berendezéssel végeztünk, azt mutatták, hogy akkor, ha a készülék üres, könnyen igen jó vákuumot, 0.005 mm-t érhetünk el. Ha azonban a szárítandó anyag vizet ad le, a víztartalomhoz képest csökken a vákuum. Az alábbi grafikon (lásd 11. számú ábra) a száradás folyamata alatt a vákuum nagyságát



11. ábra.

mutatja. Az I. számú görbét az üres készülékkel kaptuk, a II.-at, III.-at és V.-et 1, 3, illetve 6 g vizet tartalmazó friss növényi részek szárításával. A IV. és VI. görbét 4, illetve 6 g vízzel megnedvesített silicogél száradási eredményei adták. Az V. és VI. görbénél a vákuum a száradás alatt csökkent, mert a leadott vízmennyiséget a kovagél csak nagyobb nyomáson vette fel. Ezeknél a vizsgálatoknál készülékünkben, melynek űrtartalma kb. 800 cm³, 100 g gélét használtunk.

Hasonló vákuumot adszorpcióval tudomásunk szerint eddig csak erős hűtéssel sikerült elérni, amihez többnyire folyékony levegőt használtak.

**Jelentés a Kir. Magyar Természettudományi Társulat kémiai szakosztályának
1943. évi május hó 4-én és 25-én tartott 333. és 334. üléséről**

333. Az ülést *Széki Tibor* nyitotta meg és üdvözölve a megjelenteket, felkérte *Doby Géza* szakosztályi elnököt „Nitrogénvegyületek szerepe a növényben” c. előadásának megtartására. *Doby Géza* a növény fejlődése folyamán a nitrogénvegyületek átalakulásáról és vándorlásáról szólva, sok évi kutatás eredményéről számolt be. A nagy érdeklődéssel kísért előadás befejezése után *Széki Tibor* a Szakosztály nevében gratulált az elért eredményekhez, megköszönte az előadó fáradozását és az ülést berekesztette.

334. Az ülést *Doby Géza* elnök nyitotta meg és felkérte *Schulek Elemért* „Gravimétriás mérések értékeléséről” című előadásának megtartására. Az előadó *Boldizsár Imre* munkatársával végzett kísérleti eredményeiről számolt be, melyeknek célja volt néhai *Winkler Lajos* módszereinek alkalmazhatósága ellen elhangzott súlyos és igazságtalan kritikával szemben kísérleti bizonyítékokat szolgáltatni. A nagyon sok kísérleti, adattal alátámasztott eredményekkel igazolta volt mestere eljárásának alkalmazhatóságát. *Plank Jenő* és *Erdey-Grúz Tibor* hozzászólása után elnök az ülést bezárta.

**Megjegyzés a „Mikromódszer nagymolekulájú szerves anyagok
molekulasúlyának meghatározására” c. közleményhez.***

Csokán Pál fenti című munkája tudomásom nélkül közöltetett, anélkül, hogy a szöveget láttam volna. Létezéséről csak a „Zentralblatt” referátuma alapján értesültem. A dolgozatban leírt módszerért és az eredményért egyedül *Csokán dr. úr* viseli a felelősséget.

Wien, 1943. május 22.

Prof. Dr. L. Ebert,

a wieni egyetem I. kémiai intézetének
igazgatója.

* A németnyelvű nyilatkozatot fordította a Szerkesztő. Lásd M. Ch. F. 48. 56. (1942).

Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessek le a félív egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefeleenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszővegezés nélkül**.

Minden kézirathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen nyelvű kivonat.

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelelenyomatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi nyilv. r. tanárhoz küldendő (Budapest, XI. Szent Gellért tér 4.).

A Chemiai Szakosztály előadó üléseit (a nyári szünet kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környékbeli Tagtársainknak és előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvastatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki a dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendszer tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás **rend-**

szerint félóránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövideggsel szerkesztett kivonatát még az előadás estjén vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.

Felelős szerkesztő és a kiadásért felelős: DR. PLANK JENŐ.
BUZÁROVITS GUSZTÁV KÖNYVNYOMDÁJA ESZTERGOM.
Felelős nyomdatulajdonos: PHILIPP JÓZSEF.

4125 404 298/1943

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIAI SZAKOSZTÁLYA

DOBY GÉZA
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BINDER-KOTRBA GÉZA CSÜRÖS ZOLTÁN MAUTHNER NÁNDOR
SZÉKI TIBOR VARGA JÓZSEF ZEMPLÉN GÉZA
BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1943. JÚLIUS—AUGUSZUS

XLIX. ÉVFOLYAM, 7—8. FÜZET

BUDAPEST
KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
(BUDAPEST, VIII., ESTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1943

TARTALOM.

	Oldal
<i>Csokán Pál</i> : Az elektronmikroszkópiáról	121
— Zusammenfassung	136
<i>Jendrassik Aladár és Papp Szilárd</i> : Fluoridok meghatározása vízben	137
<i>Tóth Jenő</i> : A methylacetylcarbinol és diacetyl mint arómaalkatrész .	147
Könyvismertetés	150
Helyreigazítás	152

Az elektronmikroszkópiáról.

Csokán Pál-tól.

Érk. 1943. III. 31.

Az utóbbi évtized szakirodalmában mind gyakrabban bukkant fel egy új jelenség leírása, amely gyakorlati megvalósulásában a kémiai és a fizika határterületén széles lehetőségeket nyitott az anyagszerkezeti kutatás továbbfejlesztése számára. Ez az új fogalom az elektronoptika, vagy ennek gyakorlati alkalmazási formája az elektronmikroszkópia. Az elektronmikroszkópia alapját tehát az elektronoptika képezi, ennek a jelenségeit pedig az elektron sajátosságait ismerető *elektron*-tan és a *fényoptika* törvényeivel lehet leírni. Jelen tanulmány célja az elektronmikroszkópia összefoglaló tárgyalása, ezért célszerűnek látszik a következőkben a fenti sorrend szerint foglalkozni az egyes jelenségekkel.

Az elektron.

Az anyagszerkezet klasszikus elmélete szerint az elektron egy negatív elektromos töltéssel ellátott, nagyjából golyóalakú részecske, amely az atom belsejében megszabott energiájú kvantumpályán úgy kering, mint ahogy egy bolygó a nap körül. Az elektron oly parányi, hogy semmiféle nagyítással nem tudjuk láthatóvá tenni, ezért tulajdonságai közül aránylag keveset ismerünk. Kísérletileg meghatározott tömege $9,02 \cdot 10^{-25}$ g, elektromos töltése $-1,59 \cdot 10^{-19}$ coulomb. Az elektron sugara $2,8 \cdot 10^{-13}$ cm, ez az érték azonban csak nagyságrendileg pontos, mert nem tudjuk szabatosan meghatározni az elektron éles határait. A nyugvó elektron (vagyis az a feltételezett állapot, amikor az elektron teljes nyugalomban van) összenergia tartalmát (E) az ekvivalencia elve szerint a nyugvó tömeg (m_0) és fénysebesség (c) négyzetének szorzata adja meg:

$$E = m_0 \cdot c^2 \quad 1.$$

(E számszerű értéke: 0,51 millió elektron-Volt*). Egy mozgó elektron kinetikus energiája pedig az ismert összefüggéssel fejezhető ki:

$$E_{\text{kin}} = \frac{mv^2}{2} \quad 2.$$

Az elektron az atomban a kvantumpályákon való keringésen kívül saját tengelye körül forgó mozgást is végez. Egyes elektronok for-

* Elektron-Volt = e · V = elektrontöltés × voltszám.

gási fordulatszámát nem ismerjük, de megtudjuk határozni az összes elektron forgási impulzusnyomatékát, ezt spinnek nevezzük, értéke: $5,21 \cdot 10^{-28} \text{ g cm}^2 \text{ sec}^{-1}$. A negatív töltésű forgó elektron mágneses hatást is fejt ki, ennek nyomatéka: $9,175 \cdot 10^{-21} \text{ pólusegys. cm.}$ Az elektron gerjesztés után (elektromos kisülési-cső, ütközés, fényabszorpció, atombombázás, vagy — pl. fémeknél — közönséges izzítás, stb.) zárt pályájáról, az atom belsejéből kiemelhető. Szabad térbe került elektron tovább repülési irányát a kísérleti körülmények (elektromos, vagy mágneses tér) szabják meg.

E erősségű elektromos térerő (pl. d távolságban lévő V potenciálra feltöltött kondenzátorok erőtere) az elektron e töltésére:

$$p = eE = e \cdot \frac{V}{d} \quad 3.$$

gyorsító erővel hat az erővonal irányában. Ha az elektron elektromos erővonalakra merőleges irányban repül, úgy az eredeti irányához képest parabola mentén eltérődik. A parabola sugarát az

$$r_e = \frac{m}{e} \cdot \frac{v^2}{E} \quad 4.$$

egyenlet adja meg. Az mv^2/r_e kifejezése esetén az elektronra ható centrifugális erőhöz jutunk. Ha a fenti egyenletbe az $mv^2/2 = eU$ energiatételt helyettesítjük be (ahol U a „gyorsító potenciál”), akkor a parabola sugarát a következőképp is kifejezhetjük:

$$r_e = 2U/E \quad 5.$$

A mágneses erőter vonalai zártak s bizonyos örvénylő természetet árulnak el. A H mágneses erőter csak a mozgó elektronra hat, még pedig a Biot-Savart törvény értelmében körpálya mentén téríti el az elektront eredeti irányából; de sebességére nincs belolyással. Az eltérítési körpálya sugarát az

$$r_m = \frac{1}{H} \sqrt{\frac{2m}{e}} \cdot U \quad 6.$$

összefüggés fejezi ki. Az elektronra ható centripetális erő:

$$p = mv^2/r_m \quad 7.$$

A valóságban egyetlen elektron szabad pályáját nem tudjuk követni, minthogy az igen bonyolult. De erre gyakorlatilag nincs is szükség, elegendő, ha több elektronból álló elektronnyaláb eredő útját vizsgáljuk.

Elektronhullámok.

Megfelelő berendezéssel (pl. izzó fémszál) légüres térben nagyszámú szabadon repülő elektronból álló „sugárnyaláb” állíthatunk elő, amely — ha semmiféle erő nem hat rá — egyenes vonalban halad.

A klasszikus felfogás szerint az elektronsugár, minthogy parányi tömeggel bíró anyagi részecskékből áll, úgynevezett anyagi vagy

korpuszkuális sugárzás, amely csak az „anyag“ jellegzetes saját-ságai-val rendelkezik. Az idők folyamán azonban egy sereg jelenség buk-kant fel, amelyek értelmezésére a klasszikus elektronelmélet nem volt képes. Ezen jelenségek (pl. az elektronsugarak szóródása, interferen-ciája) kimondottan egy „hullámjelenség“ tulajdonságait mutatják, amiből arra következtettek, hogy az elektronsugár is rendelkezik bizonyos hullámtermészettel, amelyet a mozgó részecske pályája szab meg. *De Broglie* szerint a mozgó részecskéket, azok mozgásától elválaszthatatlan s ezért a részecskéktől külön nem vizsgálható hul-lámzás, az ú. n. anyaghullámok kísérik. Az anyaghullámokkal fog-lalkozó vizsgálódási ág, a hullámmechanika az atomdimenziók jelen-ségeinek magyarázatánál a klasszikus kvantumelmélettel szemben tisztán a hullámtan törvényeivel igyekszik eredményt elérni.

Az elektronsugár hullámtermészetének a tanulmányozása céljá-ból bocsássunk egy egyenletes elektronsugarat egy megfelelő rácsra. Ilyenkor az elektronsugár épen úgy mint bármely más hullám a ráctól különböző irányokban elhajlik. Az elhajlási szög (Θ) és a rács-állandó (d) megadja az elektronsugár hullámhosszat (λ):

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \Theta \quad 8.$$

De Broglie tisztán kísérleti alapon meghatározta, hogy a hullám-hossz csak az elektronsugár sebességétől függ:

$$\lambda = h/mv \quad 10.$$

illetve:

$$\lambda = h/m_0 \cdot c \cdot \sqrt{\frac{1-\beta^2}{\beta^2}} \quad 10.$$

ahol a $\beta = v/c$. A hullámhossz kiszámítása a Röntgen-, vagy γ -suga-rak hullámhosszával azonos nagyságrendű értékeket eredményezett.

A *de Broglie* által leírt hullám („*de Broglie* hullám“) rezgés-számát a

$$\nu = mc^2/h = \frac{m_0 c^2}{h} \cdot \sqrt{\frac{1}{1-\beta^2}} \quad 11.$$

képlettel számítják, erre azonban kísérleti bizonyítást még nem sike-rült találni.

A *de Broglie*-féle elektronhullám rezgésmechanizmusáról ma még alig tudunk helyes képet alkotni. Felteszik, hogy a v sebességű *de Broglie* hullámot w sebességű ú. n. „fázishullámok“ kísérik. A kettő közt az összefüggést a

$$v \cdot w = c^2 \quad 12.$$

képlettel fejezik ki. A fázishullámok megfelelő harmonikus hullám-részeiből, az optikában megismert módon, az ú. n. hullámcsoportok szuperponálódnak, amelyeknek az amplitudója jóval nagyobb mint a hullám többi részén. A hullámcsoport a „csoportsebességgel“ terjed, ez azonos az elektron továbbhaladási sebességével.

Az *Ehrenfest*-féle tétel szerint minden hullámcsoport bizo-nyos elektromos töltésmennyiséget képvisel, amely állandó homogén

elektromos, vagy mágneses térben a klasszikus elmélet által megsza-
bott pályát írja le, tehát a pálya minden pontjában a klasszikus
sebességi, illetve gyorsulási törvényeknek hódol. Más szavakkal: az
elektromos, illetve mágneses erőter ép oly hatást gyakorol az elek-
tronra, mint valamely közönséges optikai törőközeg a fényhullámokra,
azaz a hullámhosszát megváltoztatja. Ha ugyanis az elektron kineti-
kus energiája E_{kin} és a pálya x, y, z -pontjában a potenciális energiája
 Vx, y, z , akkor a sebessége:

$$v = \sqrt{2(E_{kin} - V_{x,y,z})/m} \quad 13.$$

a hullámhossz pedig:

$$\lambda = h/\sqrt{2(E_{kin} - V_{x,y,z})m} \quad 14.$$

A de Broglie hullám törési indexét (χ) a szabad térben és a V po-
tenciálú térben mutatott hullámhosszok hányadosa adja meg:

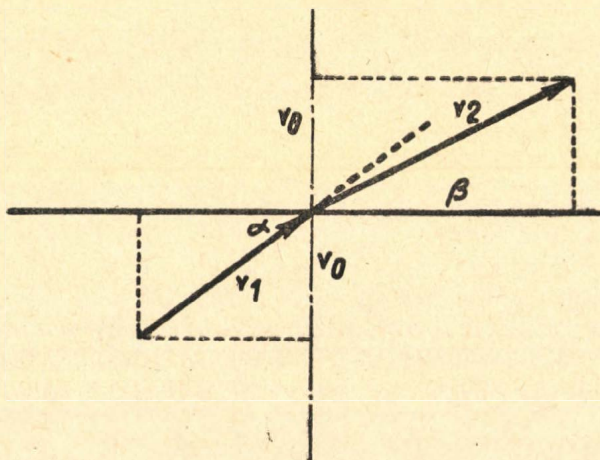
$$\chi = \sqrt{(E_{kin} - V)/E_{kin}} \quad 15.$$

Az elektronhullám törési értéke tehát a térerősség nagyságától függ.
Az ilyenforma sugártörésen kívül elvileg meg van a lehetőség arra
is, hogy az elektronsugár egy része egy kellő nagyfokú és hirtelen
potenciálváltozás határfelületéről, mint új közegről visszaverődjék.

Elektronoptikai lencsék.

Ha egy adott potenciálmezőn, mint inhomogén anizotróp köze-
gen keresztül elektronsugár halad át, úgy az a helyzettől függő
hullámsebességgel, vagyis a helyzettől függő törésmutatóval ér el az
erőter átellenes felületéhez. Az elektronsugárnak a potenciálnívőfelü-
lethez mért beesési és tovahaladási szögeinek szinuszai úgy arányla-
nak egymáshoz, mint a beeső és tört sugarak sebességei (1. sz. ábra):

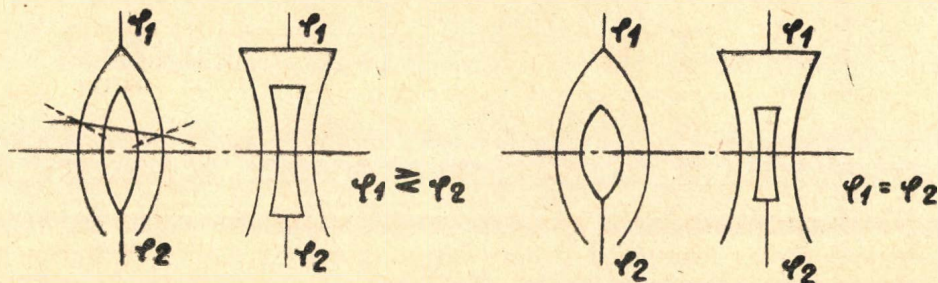
$$\sin \alpha / \sin \beta = \frac{v_0/v_1}{v_0/v_2} = v_2/v_1 \quad 16.$$



1. ábra.

Az összefüggés tehát ugyanaz mint a fényoptikában a *Snellius* törvény által kifejezett összefüggés. Az egyes nívófelületekhez tartozó sebességek az energiatörvény alapján meghatározhatók, ezekből pedig kiszámíthatók az egyes nívófelületekhez, mint törőfelületekhez tartozó törésmutatók. Ez a felismerés elvezet ahhoz a lehetőséghez, hogy a potenciálmezők megfelelő kialakításával, másszóval a kondenzátorlemezek alkalmas kiképzésével az elektronsugarak úgy egyesülnek egy pontban, mint a fénysugarak az üveglencse gyújtópontjában.

Az elektronsugarak irányítását az elektronoptikai elektromos vagy mágneses lencsékkel végezzük el. Ezek a fényoptikában használt homogén, vagy inhomogén lencsékhez abban hasonlítanak, hogy ezeket is szférikus görbületű felületek határolják mint azokat, de különböznek tőlük abban, hogy míg a közönséges optikai lencsék anyagi tulajdonságúak, addig az elektronoptikai lencsék minden anyagi sajátástól mentes erőterek. További különbség az, hogy a fénymikroszkóp optikai berendezésével vizuális képet, az elektronoptikai lencsékkel pedig mindig reális képet kapunk.



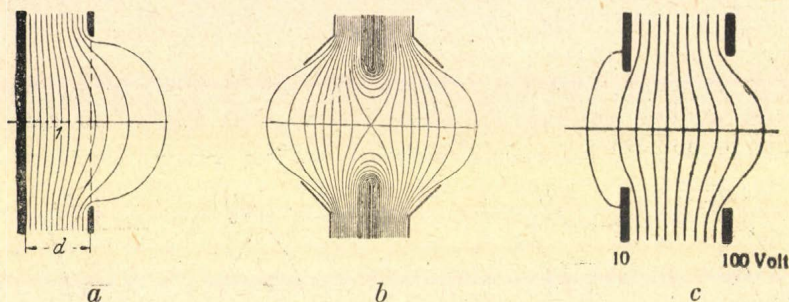
2. ábra.

Az első elektromos lencsét adott (φ) potenciálra feltöltött vékony lemezekből készítették. A φ_1 és φ_2 viszonya, illetve a lemezek párhuzamosságának mértéke szerint más és más pályát írnak le az elektronok, vagyis tetszőlegesen választható a gyújtótávolságok hossza (2. sz. ábra).

A kettős lemezrendszerekből felépített homogén elektromos lencsék gyakorlatilag nem váltak be, minthogy az elektronok nagyrészt elnyelik, szétszórják, vagy legalább is erősen lefékezik azok sebességét. A fémlemez rendszerek helyében már korábban tért hódított az inhomogén elektromos erőteréből kiképezhető elektrosztatikus lencse, amelynél a főszempont az, hogy az elektronok által berepült tér lehetőleg semmiféle anyagot ne tartalmazzon, másszóval a lehető legtokéletesebb vákuum legyen.

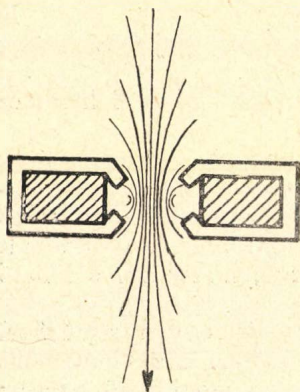
Az elektromos lencsék legegyszerűbb formája egy vasgyűrűvel előállítható tengelyszimmetrikus elektromos erőter. Az elektromos lencséknek ma általában három formáját szokás megkülönböztetni: a) réslencse, b) egyes-lencse, c) immerziós lencse (3. sz. ábra). A réslencse a legegyszerűbb, ennél a kondenzátor résén létrejövő potenciálrétegek képezik a törőfelületet. Az egyes-lencse tulajdonságai tekintetében a közönséges üveglencséknek megfelelő elektronoptikai

berendezés, amelynek mindkét oldalán az elektronok sebessége, illetve törésmutatója azonos. Az immerziós-lencsénél, amelyet több egyeslencséből összetettnek foghatunk fel, a két lencse felületén az elektronok sebessége, illetve a törésiindex különböző. Mindegyiknél a lencse alakú, tengelyszimmetrikus erőter egyenes állandó potenciálú ($\varphi = \text{állandó}$) nívófelületein az elektronok a fentebb leírt törvényszerűségeket követve haladnak át. Miután azonban φ az egymásután következő nívófelületeken más és más, a rajtuk áthaladó elektronok felületenként változó mértékben térülnek el eredeti irányukból, tehát az egyszerű parabola helyett egy állandóan változó adatokkal jellemezhető, folytonos görbületű pályát eredményeznek.



3. ábra.

Sztatikus mágneses lencse előállítása permanens mágnes segítségével elvileg lehetséges, gyakorlatilag azonban sohasem alkalmazzák az ilyen berendezést. A mágneses lencse gyakorlati kiviteli mintája mindig egy árnyékolt elektromágnes. A tekercset árnyékoló pólus-sarok közti mágneses térben csak a középső rész homogén, a széleken az erőfelületek erősen kihajlanak (4. sz. ábra). Az ezen átrepülő elektronok dugóhúzóalakú csavaros pályát írnak le. A mágneses lencsék gyújtótávolságát a tekercsen átfolyó áram erősségének változtatásával növelni, vagy csökkenteni lehet.



4. ábra.

A fényoptikai jelenségek törvényszerűségeit általában tisztán mértani alapon szokás leírni. Az elektromos és mágneses lencséknek az elektronsugárra gyakorolt irányváltoztató hatását is lehet mértani szempontból tárgyalni. Az eddigi tapasztalat szerint a „geometriai elektronoptika” néven ismert tanban a jelenségek magyarázatára a fényoptikai Fermat tétel minden megfontolásával együtt gyümölcsözően alkalmazható.*

* A geometriai elektronoptika részletes leírását lásd Csokán P.: Elektrotechnika, Bpest, 35/1942/226.

Lencsehibák.

Az elektronoptikai lencsék néhány, a fényoptikában is ismert hibáját egyszerű technikai fogásokkal, az elektromos és mágneses lencsék „összehangolásával” is ki tudjuk küszöbölni. Ilyen könnyebben leküzdhető hiba az asztigmatikus, amit az optikai tengelytől nagyobb távolságban futó, nem-paraxiális sugarak hoznak létre. A nem-paraxiális sugarakat résszűkítéssel tudjuk „kiszűrni”. Ha valamely ok miatt az elektromos, vagy mágneses tér eltorzul, aszférikussá válik, akkor elrajzolás lép fel. Ennek megelőzésére a lencsék erőterének a kiképzésénél a leg gondosabban kell eljárunk.

Jelentősebb kérdés a kromatikus hiba és a lencsenyílás hibájának a csökkentése. A tárgy leképezésére általában csak azon sugarak alkalmasak, amelyek a Φ és $\Phi + \varepsilon$ energia intervallumnak megfelelő sebességgel érkeznak a lencséhez (Φ az elektrosztatikus potenciál a a tengely mentén). A Φ energiájú elektronokhoz tartozó gyújtópontba a $\Phi + \varepsilon$ -nál nagyobb energiával odaérkező elektronsugarak már bizonyos szórást szenvednek. Tehát ugyanolyan hiba lép fel mint a fényoptikában különböző hullámhosszú sugarak esetében, vagyis kromatikus vagy színhiba. A kromatikus hibát, illetve a gyújtótávolság változásának (Δf) az elektronsebesség (v) különbségével (Δv) való összefüggését a

$$\Delta f \approx 2\Delta v/v \text{ [cm]} \quad 17.$$

képlet adja meg. A fellépő „színszórást”, vagyis a pontok helyett fellépő körök sugarát bizonyos integrál-egyenletekkel ki lehet fejezni.

A lencsenyílás hibájának a vizsgálatához elvileg egyenlő sebességű homogén elektronsugárzást használunk. A hiba ilyenkor onnan ered, hogy a lencse gyújtótávolsága változik a lencse nyílásszögével (α), ennek értékét a

$$\Delta f \approx a \cdot c \text{ [cm]} \quad 18.$$

összefüggés alapján számíthatjuk ki, ahol c a gyújtótávolságra jellemző állandó. Ezen összefüggés szerint a vizsgált tárgy képe annál élesebb, minél kisebb lencse-nyílásszöget veszünk. A tapasztalat szerint legkedvezőbb a kép akkor, ha a nyílásszög $\alpha = 0.57^\circ$. A lencsenyílás hibájából származó képeltorzítás pontos értéke is megadható az alapegyenlet integrálásával.

Feloldóképesség.

A feloldóképesség nagysága szoros összefüggésben van a lencsehibák nagyságával, a felső határát tehát az szabja meg, hogy mennyire tudjuk a zavaró lencsehibákat kiküszöbölni, vagy legalább is hatásukat csökkenteni. Minthogy az elektromos és mágneses lencsék hibái általában a gyakorlatban csökkentik egymást, így megvan a lehetőség arra, hogy a lencseméreteket (pl. a lencsenyílás) kedvező megválasztásával növeljük a feloldóképességet.

A kromatikus hibával való összefüggésben a következő egyenlettel fejezhetjük ki a feloldóképességet (δ):

$$\delta = a \cdot V \cdot r_0 \cdot \varepsilon / \Phi \cdot C \quad 19.$$

ahol α a leképező sugaraknak a tengelyhez való hajlásszöge $V = -r_b/r_a$ nagyítási viszonyszám, r_o a lencsenyílás sugara, Φ az elektronok energiája a tengely mentén, ε két energia érték közti különbség és C esetenként külön meghatározandó arányossági tényező.

A lencse nyílásszögének oly kicsinek kell lenni, hogy a tárgyon elhajló sugaraknak csak az első maximuma jusson át a lencsén. Ha a feloldandó tárgy mérete d és az elektronsugár hullámhossza λ , akkor az első elhajlási maximum az $\alpha = \lambda/d$ szög alatt van. A feloldóképesség határát nagyságrendileg akkor érjük el, ha a szórési kör az első maximum esetén oly méretű mint a „tárgynak“ Gauss féle optikai képe.

Ha oly tökéletes elektronoptikai lencsénk lenne, amilyenek a modern fényoptikai lencsék, akkor a rendkívül kis hullámhosszú elektronsugarakkal elvileg $1/200,000.000$ mm feloldási határ lenne elérhető (ez egy atomátmérő törtresze). Ennek azonban oly technikai akadályai vannak, hogy kivitele egyelőre csak álom. A közönsége-sebb elektronoptikai berendezések feloldóképessége $5-10$ μ között mozog, a legkorszerűbb készülék azonban eléri az 1 μ felsőhatárt is (pl. Ardenne elektron-filmfelvétele fehérje óriás-molekulákról, vagy a Koch Róbert intézet élő ráksejtekről készült elektronképe). Összehasonlítás kedvéért megemlíthető, hogy a ma legjobb fénymikroszkóp feloldóképessége: $0,2 \mu = 1/5000$ mm.

Elektronmikroszkóp.

Az elektromos és mágneses lencsék működése alapján megszerkesztett mikroszkóp a gyakorlatban ugyanazt a célt szolgálja, mint a közönséges fénymikroszkóp. Az elméleti és gyakorlati vizsgálatokra mindkettő igen jól bevált. Az elektronmikroszkóp azon formáját, amelynek teljesítőképessége a közönséges fénymikroszkópét többszörösen felülmulja az irodalomban „Elektronüermikroszkóp“ néven ismerik. Az elektromos, valamint mágneses lencséből felépített mikroszkóp egyik fajtája az emissziósmikroszkóp, amelynél magát az elektronsugarakat kibocsátó testet vizsgáljuk. Ez kiváló lehetőséget nyújt az izzó katód kisugárzó helyeinek a megállapítására, izzó fémek és fémötvezetek folyós állapotból való kikristályosodási, vagy átkristályosodási folyamatainak, különböző anyagokkal való felületi reakciójának (pl. maratás) a figyelemmel kísérésére. Az oly testek, amelyek maguktól nem sugároznak ki elektront, bizonyos anyagokkal (pl. bárium-, vagy thóriumsók) való bevonással indukált elektronkibocsátásra kényszeríthetők.

Izzó, vagy cseppfolyós fémekről emissziósmikroszkóppal készült felvételeken világító fehér foltok alakjában jól látszanak a sugárzó gócok, vagy elektronerupciók (pl. rádió-, röntgen-, vagy egyéb csöveknél). Ez alapon könnyen megállapítható, hogy az illető, katódként alkalmazott fém adott gerjesztési állapotában nem az egész felületen emittálja az elektronokat, hanem csak inaktív területekkel élesen határolt magokon keresztül. A kisugárzó gócok száma és terjedelme a gerjesztés fokán kívül a fém belső szemcsézettségétől, kristályméreteitől és a kristályok orientációjától is függ. Egy tartósan gerjesz-

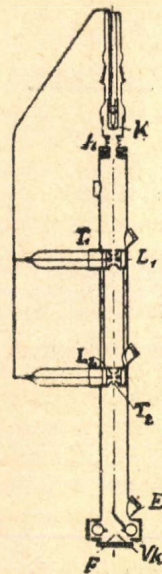
tett katódról különböző időben készült felvételek egymásközi különbözősége arra mutat, hogy a gerjesztés alatt belső átkristályosodás következik be, amivel új kisugárzó gócok keletkezése és a régiéek eltűnése jár együtt. Különösen érdekes figyelemmel kísérni a radio-aktiv báriumoxid-, vagy thóriumoxidpasztával aktivált felületen („oxidkatód“) való sugárzógóc vándorlást egy tartós gerjesztés alatt.

Az ú. n. átvilágítási mikroszkópnál adott elektronsugárral a vizsgálandó tárgyat világítjuk át. Ez utóbbi egyik ismert változata az „árnyékmikroszkóp“, amelynél az átvilágított test részecskéinek csak a körvonalai látszanak roppant élességgel, a finom részletei azonban nem.

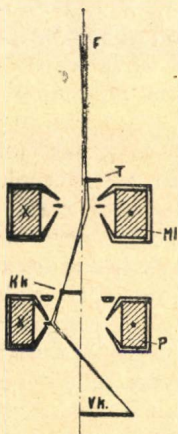
A beépített lencsék minősége szerint megkülönböztetünk elektrosztatikus és mágneses mikroszkópokat. Az elektrosztatikus mikroszkóp felépítési vázlatát az 5. sz. ábra mutatja. A K katód izzó szálából elektronok repülnek ki, ezek sebességét az A anód 50,000–100,000 Volt pozitív feszültsége felgyorsítja. Izzó katódként néhány fém, mint pl. platina, wolfram, molibdén, nikkel, sőt az alkálifémek is különös jól szolgálhatnak. Hideg katódként parányi kristálycsúcsra kiképzett fémtű („kristallincs“) használható, amelyből az anód magas téreréjének hatására elektronok lépnek, illetve szívódnak ki. A T_1 pontba helyezett vizsgálati tárgyon áthaladó sugárnyalábot az L_1 elektromos lencse az L_2 lencse elé vetíti („köztikép“). A végső képet (V_k) az L_2 projekciós lencse az E világító ernyőre, vagy ennek kikapcsolása után az F fényképező lemezre rajzolja. A világító ernyő kalciumwolframáttal, vagy cinkszulfiddal van bevonva, amely a hozzáérkező elektronok hatására fluoreszkál.

Az „árnyékmikroszkópnál“ és az elektronelhajlítási kísérleteknél a vizsgálandó tárgyat a T_2 pontba helyezzük. Megfelelő ernyő közbeiktatásával a köztikép is megfigyelhető az Ab észlelő ablakon keresztül.

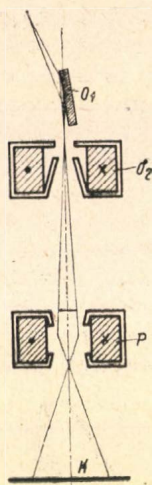
A mágneses mikroszkópban a katód és az anód az előbb leírthoz hasonló (6. sz. ábra). A katódból kilépő elektronsugár megfelelő irányba tereléséről az ú. n. Wehnelt cilinder téreréje gondoskodik. Az elektronnyalábot (F) egy árammal átfolyt tekercs mágneses tere mint egy kondenzátor összpontosítja a tárgyra (T), amelynek köztiképét az Ml mágneses lencse a Kk pontba vetíti. A P mágneses projekciós lencsén keresztül haladó V_k végső képet a világító ernyőn figyelhetjük meg. Különböző tárgyak, főleg fémek felületének vizsgálatára szerkesztettek olyan mikroszkópot, amelynél a fényforrásként szolgáló katód sugárát a vizsgálandó felületre ejtik és az arról visszaverődő sugárnyalábot vezetik be a mikroszkópba (7. sz. ábra). Ez úton a tárgy



5. ábra.



6. ábra.



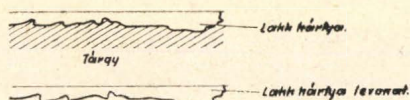
7. ábra.

felületének mintegy távlati képét kapjuk, amelyen a kiemelkedések, szakadások, általában mindennemű egyenetlenség igen jól és plastikusan jelenik meg. Ezzel a mikroszkóppal fontos fémrészek felületi minőségét a tárgy szétdarabolása, vagy megsértése nélkül meg lehet vizsgálni. Az elektronvisszaverődésnél, reflexiónál az elektronok eredetileg egyenlő sebessége ugyanúgy egyenlőtlené válik („sebességszórás“), mint a tárgyon áthaladó elektronoké a tárgy sűrűbb részein. Az ilyen felületi-mikroszkóp nem éri el az átvilágítási-mikroszkóp feloldóképességét, minthogy az elektron-reflexiónál nagyobb a sugarak szóródása, mint az átvilágításnál. Kezdetben a reflexiót a vizsgálandó felületnek a mikroszkóp tengelyével bezárt csaknem 90° szöge mellett hozták létre. A sebességszórás azonban a tárgynak kb. $5-8^\circ$ hajlásszöge mellett a legkisebb, azért az újabb ilyen berendezések már így is készültek, jóllehet a kép mélységelessége ilyenkor csökken, de a feloldóképessége nő ($0,5 \mu$).

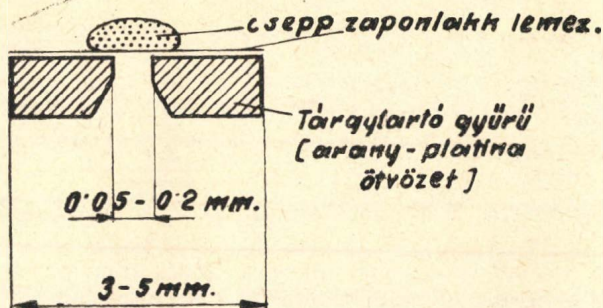
Átvilágításra a kísérleti tárgyat különböző eljárással készíthetjük elő, így pl. porítás, füst- vagy gőzlecsapás; csiszolás, mechanikai vagy vegyi macerálás, vízben vagy egyéb folyadékokban való szuszpendálás, stb. útján. Látszatra rendkívüli nehézséget okoz az a körülmény, hogy a fémekből általában nem lehet oly vékony lemezt készíteni, amely az elektronsugarakra tökéletesen átlátszó. Ezért az elektronoptikai vizsgálatok akadályokba ütköznek, jóllehet ezen fémek igen fontos gyakorlati alkalmazása kívánatossá teszi a felületi és belső anyagi sajátságuk megismerését. A valóságban azonban egy adotttság ezek számára is járhatóvá tette az elektron-mikroszkópos vizsgálatok útját. Ismeretes ugyanis, hogy a nem-nemes fémeknél és fémötvözeteknél a felületen bizonyos vastagságú oxidréteg keletkezik. Ha ez a felületi oxidhártya elég összefüggő, úgy a fém belső részeit megvédi a további oxidációs és korróziós hatásoktól. Ha azonban a hártya nem összefüggő, hanem lukacsos, akkor a fém belseje is oxidálódik s a felületi laza, változó vastagságú oxidréteg lassan a mélybe hatol. Az eléggé összefüggő oxidhártya bizonyos eljárásokkal elválasztható a fémtől s így rendkívül finom hártyát, „oxidfilmet“ kapunk, amely az illető fém felületének hű lenyomata. Ilyen oxidfilmet általában úgy állítunk elő, hogy a fém felületének a megkarcolásával megszakítjuk a védőhártyát s a fémet bizonyos oldatba helyezzük. Pl. megkarcolt, oxidált acélt jó-d-jódkáliumoldatban fürösztünk 24 óráig, ami alatt a jó-d a tiszta vasat megtámadva, a védőhártya alá mar. Az így felazított oxidhártya vízsugárral lesodorható s alapos mosás, szárítás után az elektronmikroszkópban könnyűszerrel vizsgálható. Hasonló módon előkészített alumínium (alumíniumötvözet) darabot higanyklorid oldatba merítünk. A karcolás helyén fémhigany válik ki, amely az alumíniummal amalgamálódva a hártya alá hatol s azt a fémről valósággal leemeli. A leírthoz hasonló módszer a legtöbb fémre sikerrel kidolgozható.

Szokás oly módon is eljárni, hogy a vizsgálandó fémfelületre

könnyen száradó lakkoldatot öntenek, amely a felület egyenetlenségeit kitölti, felső része azonban simán szárad be (8. sz. ábra). A hártya megszilárdulása után csipesszel levehető s a vizsgálatra közvetlenül alkalmazható. Mivel a hártya vastagsága, illetve az anyag eloszlása teljesen a fémfelület egyenetlenségeinek felel meg, ezért ezen eljárás kényelmes módot ad a vizsgálat kivitelére.



8. ábra.



9. ábra.

A vizsgálandó anyagot általában különleges eljárással kapott roppant finom kollódium- vagy zaponlakk lemezkére visszük rá s azt a tárgytartóra feszítve a mikroszkópba helyezzük (9. sz. ábra). A tárgy tömörebb, sűrűbb tömegű részein az elektronsugár nagyobb mértékben nyelődik el, mint a ritkább részein, e szerint lesz az ernyőn, vagy a fényképezőlemezen keletkező kép megfelelő helye sötétebb, vagy világosabb. Tehát az elektronkép a tárgy valóságos anyageloszlását tünteti fel.*

Az elektronmikroszkóp belső tere tökéletesen zárt tér, amelyet a tárgy behelyezése után higanygőz-diffúziós szivattyúval 10^{-5} — 10^{-4} Hg mm-re evakuálunk. A feszültség beállítása után először a köztikép élességét vizsgáljuk meg, majd a tárgytartónak jobbra-balra való mozgatásával az ernyőre a tárgynak élesre állított, keresett részletét állítjuk be. A kívánt kép beállítása után a fluoreszkáló ernyőt kikapcsoljuk s a fényképező berendezéssel rögzítjük a képet. Fényképezésre leginkább érzékenyített Röntgen-film használatos. Exponálási idő általában 1 másodperc. A kép kidolgozása az ismert, szokásos eljárásokkal történik.

A készülék egy felvétel befejezése után is, állandóan vákuum alatt marad, csak a készülék szétszedésekor jut bele levegő. A vizsgálati tárgynak, valamint a fényképező kazettának a behelyezése és váltása automatikus berendezéssel és szintén vákuum alatt történik. A mégis bejutott kevés levegőt azonnal kiszivattyúzzuk.

* Az elektron eljárás mód részletes leírását lásd: Csokán P. Elektrotechnika, Bpest, 1943. 36, 227.

Az újabb elektronmikroszkópokkal rendszeren percenként egy felvétel készíthető; kellő anyag előkészítése esetén tehát sorozatvizsgálatok kényelmesen végrehajthatók. Az elektronkép utólagos fényoptikai nagyításával a nagyítás mértéke növelhető, a feloldóképesség azonban természetesen nem.

Érdekes összehasonlítást engednek meg a közönséges látható fénynek, Röntgen-fénynek és elektronsugárnak az alábbi táblázatban összefoglalt optikai adatai:

	Látható fény	Röntgen-fény	Elektronsugár
Hullámhossz:	800—200 $m\mu$	1—0,1 $m\mu$	1—0,0001 $m\mu$
Áthatoló képesség:	jó	igen jó	csekély
A kontraszt oka:	fénytörés-különbség	atomsúly-különbség	sűrűség-különbség
Mélységélesség:	csekély	jó	igen jó
Képméret:	2000 : 1	1 : 1	40,000 : 1
Feloldóképesség:	200 $m\mu$	0,1 $m\mu$	2,5 $m\mu$

Mint látható, a Röntgen-fénynek az áthatolóképessége a legnagyobb a három sugárfajta közül. Hogy optikai célokra mégsem alkalmazzák, annak az az oka, hogy a Röntgen-sugár nem fókuszozható, vagyis sem anyagi, sem erőteréből alkotható lencsét nem ismerünk, amelynek segítségével valamely tárgy nagyított képét kaphatnánk. A Röntgen-sugárral való leképezés aránya tehát 1:1.

Az elektronmikroszkóp az elméleti és gyakorlati kutatás szolgálatában.

Az elektronmikroszkópia nagy horderejű lehetőségeket nyújt úgy az elméleti, mint a gyakorlati vizsgálatokra. A legkülönbözőbb szerves és szervetlen anyagok belső felépítési sajátságai, vegyi, mechanikai, valamint biológiai folyamatok végbemenetele mind hozzáférhető lett a megfigyelésre az elektronmikroszkópia révén.

Az elektronoptikai módszertan kezdeti állapotában eleinte csupán minőségi vizsgálatokra szorítkoztak a kutatók. Az elektronképekben ugyanis a képelemek alakja, helye, vizsgálatok közben mutatott formaváltoztatása alapul szolgálhat a sajátságok minőségi jellemzésére. Később a szabályosan megjelenő képelemek egymáshoz mért távolságainak, fényerősségének, számának matematikai összefüggése a sajátságok mennyiségi kiértékelésére adott módot (pl. elektronelhajlási kísérletek).

A 10. sz. ábrán egy izzó platinalemmez különböző orientációjú krisztallitjai láthatók. Megállapítható, hogy az egyes krisztallitok érintkezési határfelületei alig vethetők össze a kristálytanból ismert kristálytani határlapokkal. Feltűnő, hogy az egymás mellett elhelyezkedő krisztallitok különböző erővel sugározzák ki az elektronokat, vagyis a fémlemez felületi kristálykái nem egyformán aktívak. Tartós izzítás alatt megfigyelhető, hogy bizonyos krisztallitok erős elektronemissziója egyre csökken, más, eredetileg gyengén kisugárzóké pedig

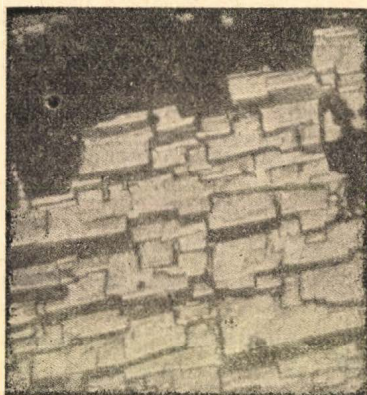
növekszik, esetleg a krisztallitok alakja, méretei is változnak. E jelenség kétségkívül a krisztallitok izzítás közbeni átkristályosodására vezethető vissza. A részletjelenségek állandó megfigyelésével az átkristályosodás egész folyamata végigkísérhető, amiből a kristálynövekedéstannal foglalkozó krisztallográfusok jelentős következtetésekhez juthatnak.



10. ábra. Izzó platinalemez.
60 x nagyítás. Pohl felv.



11. ábra. Sima hengerelt aluminium-
lemez. 8500 x nagyítás.



12. ábra. Savval maratott aluminium-
lemez. 5000 x nagyítás.

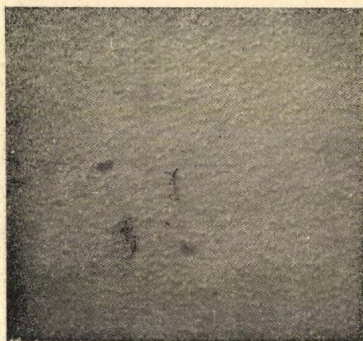


13. ábra. Lúggal maratott aluminium-
lemez. 5000 x nagyítás.
(AEG-Elektronenmikroszkopie.)

A fémipar különböző gyártmányainak felülbírálásánál igen nagy jelentősége van annak, hogy a fémárú felülete minőségileg megfelel-e azon követelményeknek, amelyeket az igénybevétel természete megkíván. Így pl. egy finom precíziós szerkezet valamely alkatrésze csak akkor felelhet meg feladatának, ha felülete tökéletesen csiszolt és sem felületi egyenetlenségeket, sem idegen zárványokat nem tartalmaz. Ugyanúgy fontos továbbá egy adott fémtárgy felületi minősége

a különböző vegyi hatások korrózióhatása szempontjából. Ugyanis ismert tény, hogy egy tökéletlenül csiszolt fémfelület idegen zárványai többnyire a kiinduló pontjai a bemaródásnak.

A 11. sz. ábra egy simára hengerelt alumíniumlemez felületén mutatja a felszíni egyenetlenségeket lyukak és idegen testek képében. Az egyes vegyszerek korróziós hatásmechanizmusa is kitűnően szemlélhető a 12. és 13. sz. ábrán. Az előbbi sósav-fluorsav eleggyel maratott alumíniumlemezt mutat. Érdekes, hogy az alumínium-krisztallitok szabályos élekkel és csúcsokkal jelennek meg. A 13. sz. ábrán káli-lúggal maratott alumíniumlemez látható. Itt pedig feltűnik, hogy az egyes krisztallitok élei erősen le vannak gömbölyödve. A savas és lúgos maratási idomok egymástól való eltérése egyrészt ismét a krisztallográfusoknak, másrészt a korrózióállás tanulmányozóinak nyújt kedvező vizsgálódási lehetőséget.



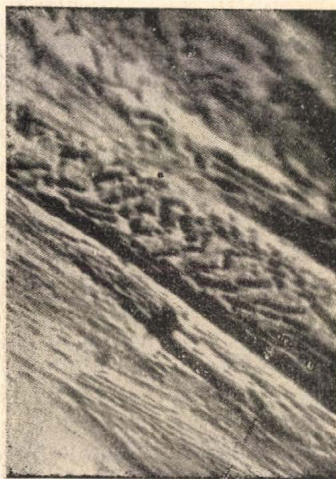
14. ábra. Hidegen edzett duraluminlemez. Oxidfilm eljárás. 18,000 x nagyítás. Mahl és Pawlek felv. (AEG-Elektronenmikroskopie.)



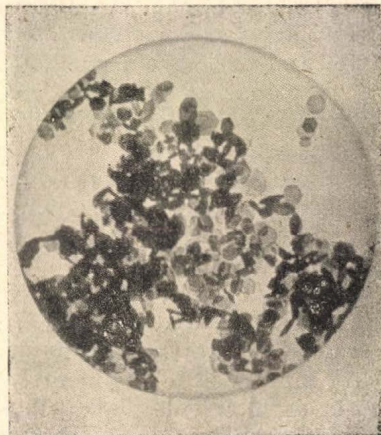
15. ábra. Melegen edzett duraluminlemez. Oxidfilm eljárás. 16,000 x nagyítás. Mahl és Pawlek felv. (AEG-Elektronenmikroskopie.)

Még jelentősebb a fémek műszaki vizsgálatánál az az adottság, hogy az elektronmikroszkóppal a közönséges metallográfiai mikroszkóp feloldóképességét messze felülmulva, kitűnő képeket nyerhetünk az ötvözetek és tiszta fémek hőkezelési állapotáról, illetve a fémek belső szövetéről. A 14. sz. ábra hidegen edzett duraluminlemez lényeges szerkezetkülönbség nélküli elektronképét mutatja. A melegen edzett duralumin 15. sz. ábrán megadott elektronoptikai felvételében pedig jól láthatók a kivált CuAl_2 krisztallitok érdekesen orientált fekete pálcikák alakjában. Gyakorlati szempontból még érdekesebb a csiszolt és savval maratott öntöttvas felületi elektronmikroszkóppal felvett és a 16. sz. ábrában közölt képe. Itt világosan felismerhetők a zezugosan futó finom perlit lamellák. A perlit megjelenéséből, alakjából gyakorlott metallográfus könnyen megállapíthatja hozzávetőleg nemcsak a vas széntartalmát, hanem az előzetes hőkezelési eljárás milyenségét is, amelyen az illető vas keresztülment. A fémiparban széltében ismert tény, hogy milyen nagy szerepet játszik az egyes ötvözeteknél a fém belső szövege. A fémszövet az ötvözés arányának és a hőkeze-

lés módjának megváltoztatásával gyökeresen megváltozik s ezzel együtt változnak a fém szilárdsági, keménységi és egyéb mechanikai sajátságai, valamint vegyi ellenálló képessége is. Mindezekből következik, hogy a metallográfus számára a közönséges fénymikroszkóp mellett a nagy feloldású elektronmikroszkópra a jövő technikai vizsgálataiban óriási szerep vár.



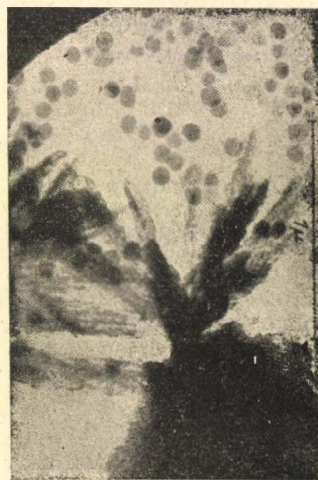
16. ábra. Csiszolt és savval maratott öntöttvas. 5000 x nagyítás.



17. ábra. Hatszöges rendszerben kristályosodott króm. 19,000 nagyítás.

A 17. sz. ábrában bemutatott kísérlet kisebb gyakorlati jelentősége folytán már inkább az elméleti kutatókat érdekli. Itt ugyanis egy kolloid állapotból lecsapott krómgőz egykristályai láthatók. De igen nagy számban ismerünk olyan, a kolloidkémia körébe vágó elektronmikroszkópos fényképet is, amelyek rendkívül változatos kísérleti anyaga a legkülönbözőbb gyakorlati vonatkozásban is érdeklődésre tarthatnak számot. Így az irodalmi közleményekben található oly felvételek is, amelyek kolloid festékkoldatokat s azoknak bizonyos textilanyagokra való „felhúzását” tárják azelőtt soha nem látott finom részletekben a szemünk elé.

A beton keletkezésének sokat vitatott titkába is bepillantunk az elektronmikroszkóppal. A 18. sz. ábrán a cement trikálciumfoszfátja és a víz reakcióját látjuk folyamat közben. Itt a kalciumhidroszilikát sugaras képletének és a korongalakú $\text{Ca}(\text{OH})_2$ szemcsék keletkezését in statu nascendi figyelhetjük meg.



18. ábra. A cement és víz reakciója közben felvett elektronkép. 20,000 nagyítás. Eitel felv.

De nemcsak az itt felsorolt szorosabban vett kémiai természetű felvételeket ismerjük. Százával vannak az irodalmi közleményekben olyan elektronfényképek is, amelyek egy sereg baktérium alakítani és biológiai sajátosságait örökítették meg. Sok, ezelőtt ismeretlen részlet vált bizonyítottá úgy, hogy egyik-másik biológiai elgondolásnak gyökeres átalakuláson kellett keresztülmennie, hogy a napfényre derült jelenségeket egyértelműen lehessen leírni. Az orvostudomány nemcsak a bakteriológia terén, hanem a viruskutatásban is már sokat köszönhet az elektronoptikának. A dohánylevelek mozaikbetegségének előbb nem ismert vírusát nagyszerűen fényképezni lehet az elektronmikroszkóppal. Sőt — ami azelőtt elképzelhetetlen volt — élő ráksejtek életjelenségeit, szaporodását sikerült Ardenne berlini tanárnak olyan hihetetlen nagyításban mozgóképre venni, hogy a legapróbb részletek is kényelmesen megfigyelhetők. Ugyancsak Ardenne fényképezte le az óriásfehérje molekulák bizonyos fajtájának a növekedését is. Belátható, hogy ezek az eredmények már nemcsak a mikrokozmosz ajtait döngetik, hanem a legkezdetlegesebb életjelenségek titkairól is lassan levonják a fatyolt.

Látható tehát, hogy az elméleti tudományoknak, így az anyag-szerkezetannak újabb, jelentős adatait, vegyi és biológiai folyamatok újszerű értelmezését eredményezte az elektronmikroszkópia. De a gyakorlati munka is jelentékeny segítséget kapott a legkülönbözőbb feladatok és munkadarabok ellenőrzéséhez (pl. metallográfia, kolloid-kémiai technológia, gyakorlati klinikai bakteriológia, stb.). A fejlődés azonban korántsincs még lezárva. Az ember olthatatlan tudásszomja és fáradhatatlan munkája számára az elektronoptika alig egy évtizede taposott mesgyéjén a jövőben szinte beláthatatlan horizont nyílik.

* * *

E helyen is köszönetemet fejezem ki az Országos Ösztöndíj-tanácsnak, amely külföldi tudományos intézetbe szóló magyar állami kutató ösztöndíj adományozásával a fenti témakörben való elmélyülést lehetővé tette.

Wien, Collegium Hungaricum.

Zusammenfassung.

Auf Grund der Heisenberg—Schrödinger—de Brogli'schen Überlegungen wurden die Eigenschaften der Elektronenstrahlen erörtert. Die korpuskulare Darstellung der Elektronenstrahlen nach der klassischen Mechanik, bzw. Dynamik wurde mit der wellenmechanischen Auffassung verglichen und im Sinne der charakteristischen Wellennatur der Elektronenstrahlen sichergestellt, dass die Elektronenstrahlen mit Hilfe elektrischer und magnetischer Kraftfelder, bzw. bestimmter experimenteller Anordnungen zwecks elektronenoptischer Untersuchungen verwendet werden können.

Ausser der theoretischen Grundlage der Elektronenoptik wurde auch die praktische Ausföhrung der elektrischen und magnetischen Linsen und ihre verschiedenen Arten, ferner die Linsenfehler und anschliessend das Auflösungsvermögen besprochen.

Es wurden die Arten der Elektronenmikroskope, ihre Handhabung und die Untersuchungsmethodik behandelt. Die Leistungsfähigkeit der Elektronenmikroskopie wurde an einigen Beispielen aus der Metallographie, bzw. der anorganischen Chemie in Bildern gezeigt.

P. Csokán.

Fluoridok meghatározása vízben.*

Jendrassik Aladár és Papp Szilárd-tól.

Érk. 1943. VIII. 12.

Kifinomult kutatási módszerekkel mindjobban elmélyülnek ismereteink a szervezet anyagcseréjére és a táplálkozás módjának az egészségi állapotra gyakorolt nagy befolyására vonatkozólag. Ezzel kapcsolatban, mint biológiailag fontos tényezők, a hormonok és vitaminok mellett különösen az egyes ásványi alkatrészek előfordulásának és szerepének tisztázása folyik az újabb időkben fokozott ütemben.

Igy irányult a figyelem nem túlságosan régen a fluoridokra is. Már korábban szórványosan előfordult a fluoridok kimutatása a természetben előforduló vízféleségekben, különösen ásványvízvizsgálatokkal kapcsolatban, de az ivóvíz fluoridtartalmának jelentőségére csak mintegy tíz évvel ezelőtt terelődött a figyelem, amidőn az Amerikai Egyesült Államok egyes vidékein, különösen a Sziklás Hegység környékén sűrűn előforduló foltos fogzománc fellépését az ivóvíz nagyobb fluoridtartalmával sikerült összefüggésbe hozni.^{1,2} Az összefüggés később azáltal is kétségtelen bizonyítékot nyert, hogy egyes helységek vízvezetékénél a vízszerezés módjainak megváltoztatásával ennek a kellemetlen fogbetegségnek teljes megszüntetését lehetett elérni.^{3,4} Az a kérdés, hogy a fluoridok milyen hatással vannak egyébként a fogak és csontok szövetállományának épségére és ellenállóképességére, még nincs kellőképpen tisztázva és a károsnak tekinthető fluoridtartalom mértéke sincs egyértelműen megállapítva.⁵

Különösen súlyos, gyakran letális kimenetelű megbetegedéseket, melyek az ivóvíz fluortartalmára voltak visszavezethetők, észleltek újabban Indiában.^{6,7} Ezeknek a megbetegedéseknek a tünetei nagyon hasonlítanak a kriolittal dolgozó munkások ipari fluorozisához. Végül a fluorfelvétel és a pajzsmirigy közötti kapcsolatra is számos tudományos munka mutat rá, bár a fluoridok szerepe és toxikus alsó határa itt sem tekinthető teljesen tisztázottnak.⁸

Kétségtelen azonban, hogy az ivóvíz nagy fluortartalmával kapcsolatban a szervezet fluorártalmáról is beszélhetünk, amire ipari megbetegedések során már régebben ráterelődött a figyelem. A foltos fogzománc előforduláson kívül azonban a többi ártalom még nincs kellőképpen tisztázva. A toxikus alsó határ sincs még kellő pontossággal megállapítva.⁹ Különösen szem előtt kell tartani, hogy a szervezet nem pusztán ivóvíz útján vehet fel fluoridokat, hanem táplálék útján is és nagy a valószínűsége annak, hogy ez utóbbi rész a nagyobb. Viszont a jó természetes előfordulásához hasonlóan nagy a valószínűsége annak, hogy egyes vidékeken természetett növények, vagy felnevelt állatok szöveteinek fluoridtartalma nagyobb olyan helyeken, hol a talaj és talajvíz jelentékeny mennyiségű fluort tartalmaz. Így a talajvíz fluortartalma ilyen szempontból indikátor szerepét játszhatja ép úgy, mint a jó esetében a golyvával kapcsolatban.

* Közlemény a m. kir. Országos Közegészségügyi Intézetből. Főigazgató: Dr. Tomcsik József egyetemi tanár.

Az itt röviden összefoglalt egészségügyi vonatkozásai a természetben előforduló fluornak indokoltá tették, hogy a m. kir. Országos Közegészségügyi Intézet Vízügyi Osztálya az ivóvíznek fluortartalmával foglalkozzon és felderítse az országnak azon területeit, ahol jelentékenyebb fluortartalommal lehet számolni. Az ország területén ebből a szempontból csak *Straub*¹⁰ végzett nagyszámú vizsgálatot. Mielőtt azonban vizsgálatainkat megkezdtük, szükségét láttuk annak, hogy az újabb időben erre a célra kidolgozott eljárásokat megvizsgáljuk abból a szempontból, hogy kielégítő pontosság mellett melyik mutatkozik a legcélszerűbbnek a tervezett tömeges vízvizsgálat céljára.

Az újabb eljárások közül az *Elvove* munkáján alapuló amerikai kolorimetriás szabványeljárással,^{11, 12} a *Fellenberg*-féle titrálós eljárással, mellyel *Straub* is dolgozott¹³ és a *Gad*-féle kolorimetriás eljárással¹⁴ foglalkoztunk. Az ivóvizekben előforduló nagyon csekély fluoridmennyiségekre való tekintettel már eleve a kolorimetriás eljárást tartottuk célszerűbbnek, különösen tömeges vizsgálat céljaira.

Fellenberg előírása szerint röviden a következőképen dolgozunk: Claisen-lombikba 0.1 g habkövet, 10 cm³ desztillált vizet és 6 cm³ konc. kénsavat mérünk. A lombikból pontosan 125 C°-on desztillálunk, az átdesztilláló vizet csapos tölcseren keresztül időnként pótolva. Háromszor 10 cm³ párlatot fogunk fel kémcsőben. Az evvel a párlattal kapcsolatban kapott eredmények mint vakpróba értékek szerepelnek és levonásba kerülnek. A vizsgálandó vízből platin csészében lúgosan 250 cm³-t párolunk be, a maradékot 10 cm³ — részben savanyított — vízzel a desztilláló lombikba mossuk. Ezt ugyancsak 6 cm³ konc. kénsav hozzáadása után 125 C°-on desztilláljuk, háromszor 10 cm³ párlatot fogva fel. Az egyes párlatokhoz kémcsővekben 0.05 cm³ alizarinszulfosav oldatot adunk és nátriumhidroxiddal közömbösítjük. Ezután pontosan 0.15 cm³ n/4 sósavval megsavanyítjuk és addig titráljuk n/100 tóriumnitrát oldattal, míg olyan pirosas színeződés keletkezik, mely 10 cm³ desztillált vízhez adagolt 0.05 cm³ alizarinszulfosav, 0.15 cm³ n/4 sósav és 0.01 tóriumnitrát oldatoknál keletkező átmeneti színnek felel meg. A talált értékekből két táblázat, egy számítás és a vakpróba értékek levonása útján bonyolult számítással állapítjuk meg a fluortartalmat.

A Fellenberg-eljárás szembetűnő hiányosságai a következők: Nem tartjuk szerencsés megoldásnak a túlságosan kis folyadék-mennyiségekkel végzett desztillációt, mert ott a holtér viszonylagos nagysága, a folyadéktérfogatokhoz viszonyítva nagy felületek és más závaró körülmények jelentékeny nagyságrendű hibát okozhatnak, amit már az is mutat, hogy Fellenberg szerint is nagyon tekintélyes vakpróba értékek levonására van szükség. A kénsavból a desztillációnál elkerülhetetlenül kevés kéndioxid keletkezik, mely könnyedén megy át a párlatba és a titrálásnál nagyon jelentékeny hibákat okoz. Ezenfelül vizsgálataink szerint egyszerű desztillálással nagyon nehezen érhető el, hogy a fluormennyiségnek, ha nem is egész, de legalább túlnyomó része a párlatba áthajtható legyen.

A továbbiakban a Fellenberg-eljárás szerint a titrálásnál olyan rendkívül kis mennyiségű mérőoldattal kell dolgozni, hogy a leolvasási hibák pontos mérőedényeknél is elkerülhetetlenül nagy százalékot

jelentenek. Ugyanúgy nagy hiba jelentkezik a színátcsapás, illetve titrálási végpont megállapításánál is. Az alizarinszulfosavnak a tórium-nitráttal képezett lakkfestéke nagyon érzékeny különböző savakra, szulfátra, borátra, kéndioxidra, alumíniumra, ami a fluoridtartalom meghatározásánál rendkívül nagy hibákat okozhat. A titrálásnál a színátcsapás nagyon elhúzódó, ezenkívül a lakkfesték keletkezésénél a reakció sebessége is meglehetősen kicsi, úgyhogy a titrálásnál ebből is nagy eltérések származnak.

A módszer nem kielégítő pontosságát különösen mutatja, hogy nagyon tekintélyes, olykor 20–30%-os vakpróba értékek levonására van szükség, két tapasztalati úton összeállított korrekciós táblázatot kell használni és egy korrekciós számítást is kell eszközölni. A felsorolt hátrányos tulajdonságok miatt a Fellenberg-féle módszert céljainkra nem találtuk alkalmasnak.

Az amerikai szabványeljárás előírásai röviden a következők: A vizsgálandó víz 50 cm³-éhez 5 cm³ 5 n sósavat és 1 cm³ 1:2 hígítású cirkonalizarin reagenst adunk. Ugyanakkor összehasonlító sorozatot készítünk desztillált vízből, melyben előzőleg olyan vegyületeket és annyit kell feloldanunk, hogy azok a vizsgált víz oldott alkatrészeinek feleljenek meg. Az előírás szerint egyszerűsített vizsgálatoknál elegendő a vizsgált víz szulfáttartalmát beállítani. Az így előkészített desztillált víz 50 cm³-éhez cm³-enként 0.05 mg fluort tartalmazó nátriumfluorid oldatból olyan mennyiségeket adunk, ami literenként 0.2–2.4 mg fluornak felel meg, majd 5 n sósavat és cirkonalizarin reagenst. 18 órai állás után a vizsgált víznél észlelhető színeződést összevetjük az összehasonlító sorozat színeivel. A cirkonalizarin reagens cirkonoxiklorid oldatból és alizarinszulfosav oldatból készül.

Az amerikai szabványeljárásnál^{11, 12} mindenekelőtt megállapítottuk, hogy a cirkonalizarin reagens által okozott színeződés csökkenése különböző mennyiségű fluoridok jelenlétében meglehetősen csekély, tehát a kolorimetriás reakció nem elég érzékeny. Az 50 cm³ mennyiségű reakciós keverékben például 0.01 mg és 0.025 mg fluorid, ami 1 liter vízre átszámítva 0.2 és 0.5 mg fluortartalomnak felel meg, alig észrevehető és 0.05 mg fluorid (literenként 1 mg fluor) is viszonylag csak kis színelkülönbséget eredményez. A lakkfesték színeződése, illetve a cirkon által le nem kötött szabad alizarinszulfosav színeződése rendkívül nagy mértékben függ a hidrogénionkoncentrációtól, mely körülmény az eljárást nagyon pontatlanná is teszi. Alumínium- és vasvegyületek nagy mértékben zavarólag hatnak, mert fluoridokkal a cirkonhoz hasonlóan szintén komplex vegyületeket képeznek. Szilikátok, foszfátok, borátok jelenléte ugyancsak zavaróan hat.

Az eljárást főleg a túlságosan kis mértékű színváltozások miatt, továbbá idegen anyagok iránti nagy érzékenysége miatt pontos fluortartalom meghatározásokra nem tartjuk alkalmasnak.

Sokkal kedvezőbb tapasztalataink voltak a Gad-féle cirkonhematoxilinos eljárással. Ennél az eljárásnál Gad a hematoxilinnál a levegő oxigénjének hatására képződő színes vegyületekből és cirkonsóból keletkező lakkfestéket használja fel a fluortartalom meghatározására, a fluortartalom által létrehozott elszíntelenedés mérésével.

Az eljárás mód Gad szerint röviden a következő: 50 cm³ vízhez keverés közben 2 cm³ cirkonhematoxilin reagenst adunk, majd 6 cm³ savkeveréket, mely 1:1 arányban n. sósavból és n. kénsavból készül. Hasonló módon sorozat készítenő összehasonlító oldatokkal, melyek 50 cm³ desztillált vízhez 0.1—3.0 cm³-ként 0.05 mg fluort tartalmazó oldat adagolása útján készülnek és melyekhez cirkonhematoxilin reagenst és savkeveréket adunk, ugyancsak az előbbi leírás szerint. 2 órai, vagy éjszakai állás után a vizsgált víznél észlelhető színeződést összevetjük az összehasonlító sorozatnál fellépő színeződésekkel. A cirkonhematoxilin reagens több napi állás közben megszínesedett hematoxilin oldatból és cirkonnitrátból készül.

A cirkonhematoxilin reagens nagy előnye az alizarinszulfosavval készült reagenssel szemben megállapításaink szerint, hogy a színváltozások sokkal nagyobb mérvűek. A színeződés a hidrogénionkoncentrációra és szulfáttartalomra sokkal kevésbé érzékeny. Borátok, szilikátok, foszfátok kisebb mennyiségben nem zavarják. Alumínium- és vastartalom a fluoridok komplex megkötése következtében azonban itt is zavaróan hatnak. Ezért elkerülhetetlen, hogy pontosságra számot tartó vizsgálatoknál a vizsgálandó víz egyéb alkatrészeitől a fluoridokat desztillálás útján elválasszuk és meghatározásukat a párlatban végezzük.

Amilyen nagy előnye a cirkonhematoxilin reagensnek rendkívül érzékeny színváltoztatása fluoridok hatására, annyira nagy hátrányt jelent a Gad-féle előírás szerint dolgozva, hogy a reagens, mint a vele készült oldatok színüket állás közben nagyon nagy mértékben változtatják és hogy minden egyes vizsgálatnál más és más színeződésekkel van dolgunk. Már a szilárdan eltartott hematoxilin is levegő hatására megbarnul, a hematoxilin oldatok elszíneződése állás közben pedig nagy és állandóan változó mértékű. Ennek megfelelően változik a belőle készülő cirkonhematoxilin reagens színe is, mely állás közben ugyancsak gyorsan változik, gyakran csapadékképződésre is sor kerül. Még tarkább barnás-vöröses színárnyalatok jelentkeznek az összehasonlító oldatoknál, illetve a vizsgált víznél a különböző fluortartalom hatása alatt.

Mielőtt a cirkonhematoxilin lakkfestéket céljainkra felhasználtuk volna a különböző színeződések mibenlétét és keletkezésük okát volt szükséges tisztázni. Kísérleteink bebizonyították, hogy Gad felfogásával szemben nem a hematein, mely szintelen vegyület, hanem a hematoxilinnek egy ismeretlen színes oxidációs terméke az, mely cirkonsókkal nem vöröses, mint Gad említi, hanem szép ibolyaszínű lakkfestéket alkot. A hematoxilin semleges vizes oldata a vízben oldott, majd a levegőből oldódó oxigén hatására lassan sárgásvöröses színű oldatot adó vegyületté alakul. Lúgos oldatban ez a folyamat nagyon gyorsan megy végbe. Így vörösesbarna sötét oldat keletkezik, melyből az oxidációs termék savval sötétbarna színű oldhatatlan vegyület alakjában választható le. Úgy közömbös, mint lúgos oldatban, azonban ez a színes oxidációs termék nem állandó jellegű, hanem az oxigén további behatására lassan szintelen vegyületté oxidálódik tovább, minden valószínűség szerint hemateinné. Ez a második oxidációs termék már cirkonnitrát oldattal barnásszínű lakkfes-

téket ad, mely kicsapódásra is hajlamos. Tiszta ibolyaszínű egynemű lakkfesték oldat előállításához ezért mindenképpen el kell kerülni, hogy az oxigén behatása a hemetoxilinre huzamos vagy nagymértékű legyen. Kísérleteink során megállapítottuk azt is, hogy a hemetoxilin megsavanyított oldatában a színes oxidációs termék képződése, de annak további átalakulása szintelen vegyületté még oxigén jelenlétében is teljesen visszaszorul és a sárga szín erősödése napok múlva sem vehető észre.

Vizsgálataink alapján tehát ahhoz, hogy állandóan azonos, egy-séges és tiszta ibolyaszínű cirkonhemetoxilin reagenst állítsunk elő, először a hemetoxilin mindig egyforma mérsékelt oxidációja szükséges. Ez úgy érhető el, ha a tiszta, teljesen fehér, vagy gyengén savanyú vizes oldatból átkristályosított hemetoxilint levegővel telített desztillált vízben oldunk fel és 24 óráig magára hagyjuk, miközben az megsárgul, utána pedig az oldatot megsavanyítjuk, midőn sárgás színe több napon keresztül állandó marad. Az ilyen mérsékelt oxidált és állandósított hemetoxilin oldatból 1 héten belül készített cirkonhemetoxilin reagens mindig tiszta ibolyaszínű és a hígítás és savanyítás után készült oldatok is szép ibolyaszínűek. Ezt mutatják a Pulfrich Stufenfotométerrel kapott értékek (1. táblázat).

1. táblázat.

50 cm³ víz + 2 cm³ cirkonhemetoxilin reagens + 6 cm³ savkeverék
színe 4-es szűrővel az áteresztőképesség 0/0-ában.

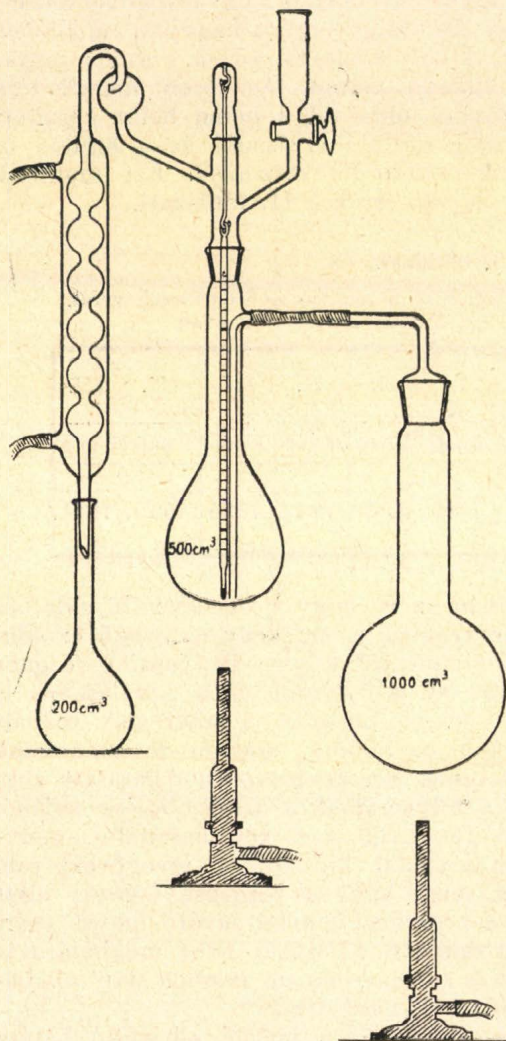
Hemetoxilin oldat jele	I.	I.	I.	II.	II.	III.	III.	III.
Az oldat kora	1 nap	3 nap	4 nap	1 nap	3 nap	1 nap	2 nap	3 nap
Reagens- áteresztő képesség (0/0)	78:53	78:30	78:05	80:60	78:43	72:30	70:75	71:01

Megállapítást nyert azonban az is, hogy a hemetoxilin oldatokból készített cirkonhemetoxilin reagens is érzékeny a levegő oxigén-jével szemben. Az első nap elmúltával a szép ibolyaszínű reagens mindinkább piros színárnyalatot ölt, sőt később néha kiválásokra is sor kerül. Ennek oka, hogy levegő hatására a lakkfesték oxidált hemetoxilin komponense tovább oxidálódik, amidőn is barnaszínű cirkon vegyület keletkezik, melynek elszíneződése fluor hatására sokkal kevésbé intenzív. Ennek a folyamatnak a kiküszöbölése céljából a reagens elkészítéséhez olyan desztillált vizet kell használni, melyből az oxigént előzőleg széndioxiddal kiűztük és levegővel való érintkezését úgy akadályozzuk meg, hogy a reagenst szénsav alatt tartjuk. Már rövid érintkezés a levegővel is kissé zavaró hatású, ezért nem célszerű olyan reagenssel dolgozni, melyből fluor meghatározás céljára már előző napon kimerés történt, hanem minden nap új felbontatlan üvegből vett reagenst kell használni.

Még nagyobb mértékben érvényesül a levegő elbarnító hatása a színösszehasonlításra használt oldatoknál, hol erősen felhígított

oldatokkal van dolgunk és a vízben oldott oxigén mennyisége a reagenshez képest nagyon nagy lehet. Itt még inkább csak akkor érünk el szép tiszta színeket és egyenletes eredményeket, ha gondoskodunk arról, hogy az oxigén zavaró hatását kiküszöböljük. A további oxidáció kísérleteink szerint hidroxilamin-klórhidrat hozzáadásával kerülhető el. Ugyanez a kémszer alkalmas arra is, hogy a párlatban néha jelentkező — a színösszehasonlítást zavaró — anyagok hatását megszüntessük. Nagy klorid tartalmú vízből például mindig kerül kis mennyiségű szabad klór is az oldatba, ami hidroxilamin-klórhidrat hozzáadásával zavart már nem okozó klorid ionná redukálódik.

Ha az előzőekben közölt eljárási módot és védőintézkedéseket



1. ábra.

betartjuk, nem vörösesbarna színeket kapunk a színösszehasonlításnál, mint az a Gad-leírásban szerepel, hanem a fluoridtartalommal rendkívül érzékeny, változó szép tiszta ibolyaszíneket.

A színeződés ugyan idegen anyagok hatásával szemben nagy mértékben érzéketlen, de vas, alumínium, esetleg egyéb anyagok is a reakciót mégis erősen zavarhatják. Ezért elkerülhetetlen a fluor előzetes elkülönítése a vizsgált víz többi oldott alkatrészeitől desztillálással. Vizsgálataink szerint a fluor maradék nélkül átdesztillálható kénsavas közegből 115–125 C°-on vízgőzdesztillációval megfelelő kísérleti körülmények betartása esetén. A táblázatban közölt kísérleti eredmények ezt igazolják is. Kovasav hozzáadásra, mint azt Sanchez és Gad javasolják, szükség nincs. Valószínű, hogy így is nem hidrogén-fluorid, hanem hidrogén-szilikofluorid desztillál át, mihez a szükséges kovasav a desztilláló lombik falából oldódik ki. Ez a kérdés egyébként lényegtelen, mert a cirkonhematoxilin

reagens hidrogén fluoriddal és hidrogénszilikofluoriddal szemben teljesen egyformán viselkedik.

A desztillálás pontatlan eredményekkel járt mindaddig, míg gumidugókat használtunk a készülék különböző helyein, mint az Gad, Sanchez, Straub közleményeiben van leírva. Ennek egyik főoka vizsgálataink szerint, hogy ilyenkor jelentékeny mennyiségű kéndioxid is keletkezik a kénsavcseppecskéknek a dugóra gyakorolt hatása következtében, ami a meghatározást úgy a cirkon, mint a tórium lakkfestékeknel a legnagyobb mértékben zavarja. Ezért olyan készüléket állítottunk össze, hol csak csiszolt üveg dugók fordulnak elő. A készüléket az 1. ábra mutatja.

Ha az előzőekben vázoltaknak megfelelően az összes hibaforrássokat kiküszöböljük, akkor, de csakis akkor, a fluortartalmat vízben nagy pontossággal és érzékenységgel határozhatjuk meg cirkonhematoxin reagenssel a következő eljárással:

Előkísérlet.

Ezzel a kísérlettel határozzuk meg, hogy milyen mennyiségű vízből célszerű kiindulni. A vizsgálandó vízből és desztillált vízből két szintelen üvegből készült laposfenekű színösszehasonlító hengerbe 50—50 cm³-t mérünk. A desztillált vízhez 1 cm³ összehasonlító fluoridoldatot (3) mérünk, ami a desztillált vizet literenként 1 mg fluortartalmúvá teszi. Mindkét hengerbe 2—2 cm³ 2%-os hidroxilamin-klórhidrát oldatot (2), 4—4 cm³ cirkonhematoxin reagenst (4) és 6—6 cm³ kénsav-sósav keverékét (5) mérünk. Két óra múlva összehasonlítjuk a két henger tartalmának a színét. Ha a vizsgált vízből készült reakciós elegy színe gyengébb, mint az összehasonlító oldaté, 200 cm³-t, ha erősebb, 400 cm³-t kell a vizsgálandó vízből a desztillálás előtt 50 cm³-re bepárolni.

Bepárlás és desztillálás.

A vizsgálandó vízből az előkísérlet eredménye szerint 200 cm³, vagy 400 cm³ vizet a desztilláló lombikba mérünk, 4 csepp 1%-os fenolftalein oldatot és annyi frissen készített normál nátriumkarbonát oldatot adunk hozzá, míg gyenge rózsaszínű színeződés keletkezik. A desztilláló készüléket (1. ábra) összeállítjuk, és a lugosított vizet 50 cm³-re bepároljuk, majd a desztilláló lombik csapotsölcséren 20 cm³ 1:1 hígítású kénsavat csorgatunk hozzá (1). A desztillációs lombikot és a vízforraló lombikot melegíteni kezdjük és a melegítést úgy szabályozzuk, hogy a desztilláló lombikban a hőmérséklet állandóan 115—120 C° között legyen. A párlatot 200 cm³-es mérőlombikban fogjuk fel, melybe előzőleg 4 cm³ 2%-os hidroxilamin-klórhidrát oldatot (2) mérünk. Midőn a párlat a 200 cm³-es jelet eléri, minden fluor átkerült a párlatba.

Ebből a 200 cm³ folyadékból 50 cm³-t mérünk a kolorimetriás meghatározáshoz egy laposfenekű színösszehasonlító hengerbe. Nyolc hasonló színösszehasonlító hengerbe 1—1 cm³ 2%-os hidroxilamin-klórhidrát, továbbá 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,8, 1,0 cm³ smert fluor-

tartalmú oldatot (3) mérünk, majd kétszer desztillált vízzel 50 cm³-re egészítjük ki. Az így készült összehasonlító sorozat literenként 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0 mg fluortartalomnak felel meg. Ezután 4—4 cm³ cirkonhematoxin reagenst (4) és 6—6 cm³ kénsav-sósav keveréket (5) mérünk a hengerekbe. Két órai állás után a párlatot tartalmazó henger színeződését összehasonlítjuk az ismert mennyiségű fluoridot tartalmazó hengerek színével. Így 0.1 mg pontossággal megállapíthatjuk, hogy a párlat literenként hány mg fluort tartalmaz. Ebből pedig a vizsgált víz fluortartalmát állapíthatjuk meg.

Amennyiben a vizsgált víz fluortartalma több mint 5 mg 1 literben, a vízgőz desztillációt bepárlás nélkül az eredeti víz 50 cm³-ével ismételjük meg. A továbbiakban pedig ugyanúgy járunk el. Kivételesen nagy fluortartalom esetén a színösszehasonlító sorozat 2 mg/lt. fluortartalomig is kiterjeszthető.

Oldatok készítése.

1. 1:1 hígítású kénsav. Koncentrált kénsavat melegítéssel 10 percig gőzölgtetünk (az esetleges fluortartalom elűzése céljából). Lehűlés után ugyanolyan térfogatú desztillált vízzel hígítjuk.

2. Hidroxilaminklórhidrát oldat. 2 g hidroxilaminklórhidrátot 100 cm³ desztillált vízben oldunk.

3. Ismert fluoridtartalmú oldat. 0.1105 g tiszta nátriumfluoridot 1 liter desztillált vízben oldunk. 1 cm³ = 0.05 mg fluor.

4. Cirkonhematoxin reagens. a) **Cirkonnitrát oldat.** 0.87 g cirkonnitrátot 100 cm³ desztillált vízben oldunk.

b) **Oxidált hematoxin oldat.** Teljesen színtelen, tiszta hematoxint használunk. Ha a készítmény megbarnult, savanyított vízből átkristályosítjuk. (10 g hematoxint oldunk 50 g forró desztillált vízben, melyhez 0.5 cm³ n. sósavat adtunk.) 100 cm³ desztillált vízbe 20 percig üveg gázporlasztóval levegőt vezetünk, majd rázogatóssal 0.1 g hematoxint oldunk fel benne és egy napig állni hagyjuk. Eközben a hematoxin oldat a vízben oldott oxigén hatására megsárgul. Az oldat színét 5 cm³ n/10 sósav hozzáadásával állandósítjuk. Az oldat kb. 2 hétig használható.

c) **Reagens.** 100 cm³-es mérőlombikban 50 cm³ desztillált vízbe 10 percig széndioxidot vezetünk. Ezután 4 cm³ cirkonnitrát oldatot (a) és 40 cm³ hematoxin oldatot (b) adunk hozzá, majd 100 cm³-re feltöltjük. Újból 20 percig széndioxidot vezetünk a lombikba és utána gondosan elzárjuk. A reagens 5 napig használható.

5. Kénsav-sósav keverék: 100 cm³ n. kénsavat 100 cm³ n. sósavval elegyítük.

Az itt leírt módszer használhatóságára vonatkozólag nagyobb számú ellenőrző kísérletet végeztünk. Néhány ilyen kísérlet eredményét a 2. táblázat mutatja. Az eredmények szerint a módszerrel a víz fluortartalmát kellő pontossággal határozhatjuk meg.

Néhány kútvíz fluor tartalmának módszerünk felhasználásával elvégzett meghatározását a 3. sz. táblázatban közöljük. Mint feltűnő

nagy fluor tartalmú víz egy Bulgáriából származó vízminta szerepel, melynek megvizsgálására a vízminta vételi helyén fellépett hibás fogképződés miatt kértek fel. A fluor tartalom alakulásáról az ország különböző területein használt ivóvizekben későbbi összefoglaló közleményünkben fogunk beszámolni.

2. táblázat.

	Bemért F mg/l	Talált F mg/l
Desztillált vízhez	0.20	0.20
	0.40	0.38
	0.50	0.55
	0.60	0.60
	0.80	0.80
	1.00	1.00
	1.50	1.50
	2.00	1.90
0.32 mg/l fluorid tartalmú vízhez	1.00	1.20
0.44 mg/l fluorid tartalmú vízhez	0.50	1.00

3. táblázat.

A kút helye	Mélysége és kiképzése	Fluorid mg/l
Budapest	vízvezeték	0.17
Budapest OKI	5 m szivattyús	0.29
Munkács	6.3 m	0.26
Szerp	ásott	0.59
Biharnagybajom	10 m gémes	0.40
Báránd	245 m szivattyús	0.32
Bulgária	?	5.75

A közölt módszer kivitelezése meglehetősen hosszadalmas, ha nem tömeges vizsgálatról, hanem időnként 1—1 vízminta fluortartalmának meghatározásáról van szó, mert ahhoz is egy egész összehasonlító sorozatot kell elkészíteni. Ezenkívül sokkal megbízhatóbb egy olyan módszer, hol szubjektív szín megítélés helyett leolvasott számértékekkel dolgozhatunk. Ez volt az indító oka annak, hogy a keletkező színeződések meghatározására a Pulfrich-féle fotométer felhasználását is megkezdjük. A készülék alkalmazása már módszerünk kidolgozásánál is fontos szolgáltatokat tett, mert így sikerült tisztázni azokat a körülményeket, amelyek betartása a cirkonhematoxinin reagens és a vele készült reakciós elegyek állandóan ugyanolyan és tartós színének biztosításához szükséges. Folyamatban vannak a vizsgálatok olyan módszer kidolgozására, melynél színösszehasonlító sorozat helyett a fotométer segítségével állapítható meg a fluortartalom a cirkonhematoxinin lakkfesték színének csökkenése alapján.

Összefoglalás.

Az ivóvizek fluor tartalmának meghatározása eddig használt módszereket összehasonlító vizsgálataink alapján nem találtuk sem elég pontosnak, sem elég érzékenynek. A legérzékenyebb kémszernek a Gad és Nauman által használt cirkonhematoxin reagens bizonyult. Pontos eredmények azonban ezzel a reagenssel is csak akkor kaphatók, ha a vizsgálati módszerünkben lerögzített eljárási módot tartjuk be. A módszer pontos kivitelének a feltétele, hogy a hematoxin vizes oldatában kis, de pontosan meghatározott mértékben oxidáltassék és hogy ebben az állapotban savanyítással rögzítsük. A reagenstől a levegőt széndioxid gáz, a továbbiakban pedig hidroxilaminklórhidrat alkalmazásával állandóan távol kell tartani, amidőn a cirkon lakkfesték színe tiszta, állandó és nagyon intenzív, fluorra pedig nagyon érzékeny.

A színösszehasonlítás előtt elkerülhetetlen vízgőz desztilláció pontosságát jelentékenyen emeltük azzal, hogy kizárólag üveg összeállítású desztilláló készüléket szerkesztettünk és így gondoskodtunk a desztillálásnál képződő nagymértékben zavaró kéndioxid eltávolításáról.

Olyan módszert sikerült így kidolgoznunk, mely tömeges, de pontos vizsgálatok végzésére nagyon alkalmas. Vizsgálataink folyamatban vannak, hogy a módszert a Pulfrich-féle fotométer alkalmazásával még egyszerűbbé és pontosabbá tegyük.

Irodalom.

- ¹ Churchill H. V.: Ind. Eng. Chem. **23**, 996 (1931).
- ² Bmith E. Lantz M., Smith H. V.: Univ. of Arizona Technical Bull. No 32.
- ³ Mc Kay F. S.: J. Amer. Dental Ass. **19**, 1715 (1933).
- ⁴ Brinck O.: Z. Stomat **35**, 890 (1937).
- ⁵ Simon B.: Népegészségügy **24**, 279 (1943).
- ⁶ Short H. E., Pandit C. G. és Raghavachari T. N.: Indian. Med. Gazette. **72**, 396 (1937).
- ⁷ Short H. E., Mc Robert G. R.: Ind. J. Med. Res. **25**, 553 (1937).
- ⁸ Goldberger L. J.: C. r. Soc. Biol. **120**, 816 (1935).
- ⁹ Roholm K.: Erg. inn. Med. u. Kinderheilk **57**, 657 (1939).
- ¹⁰ Straub J.: Népegészségügy **22**, 15 (1941).
- ¹¹ Standard Methods of Water Analysis, 8-ik kiadás (1936).
- ¹² Elvove E.: Pub. Health Repts. **48**, 1919 (1933).
- ¹³ Fellenberg Th.: Mitt. Lebensmittelunters. **28**, 150 (1937), **29**, 276 (1938).
- ¹⁴ Gad G. és Naumann K.: G. W. F. **81**, 183 (1933).

A methylacetylcarbinol és diacetyl mint arómaalkatrész.*

A szerves kémiai kutatás az aróma és illatanyagok felfedezése, szerkezetük felderítése és előállítása terén jelentős haladást tett. Ezzel az élelmiszerek értékelése is módosult. A már ismeretes kalória és vitamintartalom mellett a tápanyag arómatartalma egyre fontosabb lesz, mert bizonyos, hogy egyforma energiatartalmú élelmiszerek közül az ízletesebb, jobban elkészített feltétlenül értékesebb.

Arómaanyagok minőségi és mennyiségi meghatározása fontos lehet a tápszer származása szempontjából, sőt fényt vethet bonyolultabb hamisításokra is. Tudományos követelményeknek megfelelő módszer azonban eddig még nem ismeretes. Érzékszervi meghatározások nem megbízhatók, függnek az egyéntől és a körülményektől.

Egy szerves diketon, mely az élelmiszerek leggyakoribb íz- és illatanyagai közé tartozik: a diacetyl. Ez képezi a vaj, ecet fő arómaalkotórészét, de előfordul a borban, sörben, kenyérben, mézben sőt az emberi szervezetben is.

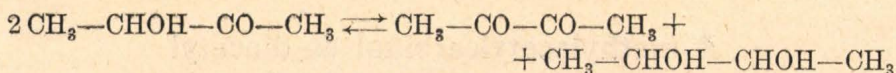
A gyakorlati élet szempontjából jelentőséggel bíró diacetyl tartalmú anyagok közül a vaj a legfontosabb. A vaj ízét és illatát okozó anyag előállítása a margaringyártás számára már régen foglalkoztatta a szakembereket.

A vajillatnak a diacetillel való összefüggését először *Niels* állapította meg. Propionsavbaktériumokkal erős vajszagot állított elő és ugyanakkor kimutatta az anyagban az acetilmetilkarbinolt ($\text{CH}_3\text{—CH(OH)—CO—CH}_3$). Ezt a vegyületet megtalálta a vajban is, az ízben többet, az ízletlenben kevesebbet. Mivel az acetilmetilkarbinol szagtalan, valószínű, hogy oxidációs terméke a diacetyl ($\text{CH}_3\text{—CO—CO—CH}_3$) játszik itt szerepet. Ez a vegyület Ni-sóval vörös csapadékot ad és így mennyiségi meghatározásra is alkalmas.

Diacetyl keletkezése az esetek túlnyomó részében baktériumok életműködésével kapcsolatosan azok anyagcseretermékének tekinthető. Sikerült kitenyészteni a *Streptococcus diacetyl-lactis* néven ismert baktériumot, mely először acetoint ($\text{CH}_3\text{—CHOH—CO—CH}_3$) termel és ez oxidálódik később diacetillé.

A baktérium fajan kívül a körülményektől és más jelenlevő anyagoktól is függ az aróma kialakulása. Így kb. 0.15%-nál nem több citromsav jelenléte a tejben emeli a diacetyl tartalmat. Ugyancsak kedvező hatású az alacsony hőfok ($17^\circ\text{—}21^\circ$) és a szénsav. A pH csökkenés arányos a diacetyl-növekedéssel. Az oxigén szerepe még nem teljesen tisztázott, ugyanis a karbinolnak diacetillé való átalakulására ma két magyarázat lehetséges. Az egyik szerint oxidációs-redukciós folyamatról van szó, melynek során a karbinol részben diacetillé oxidálódik, részben 2—3 butilén-glikollá redukálódik:

* *Tóth Jenő* okl. vegyész-mérnök műszaki doktori értekezésének kivonata. Az értekezés a József Nádor Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Élelmiszer-kémiai tanszékén készült *dr. Vuk Mihály* ny. r. tanár irányításával. A kivonatot közli: *Schwald György*.



Valószínűbb azonban, hogy baktériumok hatására végbemenő katalizises dehidrállás történik. Ez nem egyszerű oxidáció, mert steril sovány tejbe tett karbinol sem oxigén, sem hidrogén, sem széndioxid hatására nem változik meg.

Végeredményben a tejszín érlelésénél a következő anyagok keletkeznek: tejsav, ecetsav, szénsav, metilglioxál, acetilmetilkarbinol és diacetil. Kérdés most az, hogy a diacetilként meghatározott anyag valóban az-e? Zavarhat a metilglioxál ($\text{CH}_3\text{—CO—CHO}$), mely a diacetil homologjának tekinthető és kb. ugyanazokat a reakciókat is adja. Vajkészítésnél a savak eltűnnek, a glioxál jelenléte kérdéses, a karbinol szagtalan, marad a diacetil, mint az aroma képviselője. Megállapítható, hogy a sok diacetilt tartalmazó vaj mindig aromadús, viszont nem minden aromás vajban van sok diacetil.

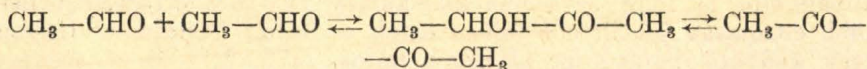
A mennyiségi meghatározás kivitele azon alapszik, hogy a nikkeldiacetildioxidim vörös színét ismert töménységű vakpróba vörös színével hasonlítjuk össze kémcsőben. Ez megadja a diacetil tartalmát. Vas(3)kloridos oxidációval a karbinol tartalom is megkapható és így a két aromaalkotórész egymásmelletti meghatározására van meg a lehetőség. Meg kell még állapítanunk az egyes kimutathatósági határokat. Ezalatt azt a legkisebb diacetil vagy karbinol mennyiséget értjük, mely az adott közegben még éppen észlelhető vörös színt ad. A külön megállapított diacetil mennyiséget le kell vonni az együttesen mért karbinol és diacetil összegéből:

$$\text{mg } \% \text{ karbinol} = \frac{\text{kimutathatósági határ} \times 100}{\text{bemérés}} - \text{mg } \% \text{ diacetil.}$$

Az aroma erőssége arányosan változik a diacetil mennyiséggel. 0.1 mg %-nál nagyobb diacetil tartalmú vaj már határozottan ízletes.

A raktározási kísérletek azt mutatták, hogy a vaj diacetil tartalma sokkal erősebben csökken, mint karbinol tartalma.

Másik fontos élelmiszerünkben, a kenyérben is szerepet játszik ez a két aromaalkotórész. Keletkezésük az erjedéssel kapcsolatos, mert a kenyértésztában csak az élesztő (és az esetleges vaj) tartalmaz karbinolt és diacetilt. Alkoholos erjedéskor acetaldehidből karbinol is keletkezik, majd ez oxidálódik diacetillé:



Aromadúsabb terméket kaphatunk az erjedés kedvező befolyásolásával, vagy kész erjedési termékeket alkalmazunk, mint mesterséges aromaanyagokat. Ezek az úgynevezett „pékesszenciák”, melyeknek bizonyos határon túl történő adagolásakor már kellemetlen idegen íz lép fel. A friss kenyér ízét és illatát nem kizárólag a diacetilnek köszönheti, mert pl. többnapos kenyér változatlan diacetil tartalom mellett már nem jó ízű.

E diketon koloriméteres meghatározásának tökéletesítését célzó kísérletek közül a következők vezettek eredményre, Ketonreagensek

közül a lúgos közegben alkalmazott diciandiamid oldat volt a legérzékenyebb. A kapott színt metiloránzs és metilvörös hideg híg savanyú oldatával lehet jól összehasonlítani. A külső körülmények közül az észlelés időpontja okozhatja a legnagyobb hibát, amint ez a következő adatokból kitűnik:

Idő percekben	:	0	3	6	15	25	35	95
Elm. érték mg diac.:		1	1	1	1	1	1	1
Talált „ „ „	:	1	1,14	1,3	1,4	1,6	2,6	2,8

A hiba a legkisebb, ha mindig meghatározott időközben észlelünk.

A diacetil és karbinol felismerése az ecetekben azért fontos, mert támpontot ad az eredetre és az esetleges hamisításra.

A bor etilalkoholon és glicerinen kívül a 2–3 butilén-glikolt is tartalmazza. Erjedési melléktermékképpen kimutatható a karbinol. A cukorlebontásnál keletkező piroszólósav itt kétirányú reakcióra képes. Vagy élesztő hatására CO_2 vesztes közben acetaldehiddé alakul és ez oxidálódik ecetsavvá, vagy a szintetizáló carboligáz enzim működése (vagy ultraibolya fény) következtében acetoin keletkezik. Tehát a bor elsőrendű alkoholjából ecetsav, a másodrendű butilén-glikolból és acetoinból diacetil lesz. Az a feltevés, hogy az alkohol \rightarrow aldehid \rightarrow sav reakció aldehid fázisában kondenzáció révén karbinol keletkezik, tarthatatlan, mert a kondenzáló anyag mennyiségének változtatásával a karbinol tartalom nem befolyásolható. Valószínű, hogy a tisztán kémiai reakciókon kívül, biológiai tényezők is erősen befolyásolják az ecet arómatartalmának kialakulását.

A bor- és szeszecet megkülönböztetésére szolgáló módszer eddig a jód-, ill. oxigénszám meghatározásán alapult. Ezt azonban bármilyen redukáló természetű anyag zavarhatja. Az új ú. n. hidrogénperoxidos eljárásnál ez a hibaforrás elesik. Ismeretes, hogy ecetes erjedésnél a keletkező melléktermékek nagy többsége ecetsavvá oxidálódik. Ez azonban csak egy része az összesavnövekedésnek, a másik, lényeges részt a borban levő alkoholnak a borextrakt oxigénátvivő hatására történő oxidációja szolgáltatja. Hidrogénperoxid jelenlétében tehát a borecet savtartalma növekszik, mert a borextrakt eddig még nem pontosan definiált oxigénátvivő anyagának van alkalmá az alkoholt oxidálni, míg esszencia vagy szeszecetnél oxigénátvivő hiján savnövekedés nem tapasztalható hidrogénperoxid hatására, még külön alkohol hozzáadása után sem.

A módszer azon a kísérleti tényen alapul, hogy a bor vagy a belőle készült ecet képes a H_2O_2 oxigénjét aktiválni, ezzel különben nehezen vagy egyáltalán nem oxidálódó vegyületek oxigénfelvételét elősegíteni és azokat savtermészetű vegyületekké alakítani. Így tulajdonképpen a légfogyasztásból következtethetünk az oxigént átadó anyagok jelenlétére és az aktiváló hatás mértékére.

Felmerült ezután a kérdés, hogy az extrakt melyik alkotórésze okozza az aktiváló hatást. Desztilláláskor visszamarad, tehát nem illó anyag az olomecetes és mészpépes derítésnél csapadékba kerül, híg savval kioldható, de nem savtermészetű. Mivel nemcsak olomecettel és mésztejgel ad csapadékot, hanem aktív szénen is megkötő-

dik, valószínű, hogy adszorpcióról van szó, ezért indokolt volt a chromatografiás elkülönítés. Al_2O_3 oszlopon kiszűrődik egy barna anyag, mely festékszerűen viselkedik, de nem az. Víz oldja. A sok negatívum figyelembevételével az ecet eddig ismert alkotórészei mellett egy csetsavhoz hasonló felépítésű vegyület jelenléte valószínű, melyet azonban elkülöníteni és tisztán előállítani nem sikerült.

Könyvismertetés.

Neuere Methoden der Präparativen organischen Chemie. I.

Sonderdruck aus „Die Chemie“

53, 241, 266, 321, 384, 419, 461, 577 (1940).

54, 7, 77, 99, 124, 146, 195, 229, 252, 273, 296, 469 (1941).

55, 53, 118, 131, 154 (1942).

Herausgegeben vom Verein Deutscher Chemiker. Redaktion:
Dr. W. Foerst. Verlag Chemie G. M. B. H., Berlin, 1943.
570 oldal. Ára füzve RM. 6.40.

A könyv a közismert „Die Chemie“ című folyóirat, azelőtt „Zeitschrift für angewandte Chemie“ 1940., 1941. és 1942. években megjelent azon közleményeit gyűjti egybe, melyek a szerves kémia preparatív ágának újabb módszereivel és irányával foglalkoznak. A régebbi kisebb-nagyobb szakkönyvek ezen módszerekkel nem is foglalkozhattak, hiszen ezek legnagyobbbrészt most vannak kialakulóban, most kezdenek többé-kevésbé általánosakká válni. Ez adja meg tehát elsősorban ezen könyveknek a jelentőségét, hogy egyelőre még az irodalomban szétszórta szereplő eredményeket foglalja össze és azzal, hogy az egyes szerzők kiemelkedő ismerőit, sokszor saját maguk is mintegy megteremtői az új módszernek, melyről közleményük szól, olyan összefoglalást és kritikát kapunk, melyre nyugodtan rábízhatjuk magunkat, ha ezen új utakon el akarunk indulni.

Közelebbről tekintve most már maga a könyv a következő önálló részekből tevődik össze a szerzők, műveik és azok terjedelme szerint:

G. Stein: Oxidálás szeléndioxiddal. (20 oldal.)

R. Criegee: Oxidálás ólomtetraacetáttal és perjósavval. (18 old.)

Pl. A. Plattner: Dehidráálás kénnel, szelénnel és platincsoportbeli fémekkel. (36 oldal.)

R. Schröter: Hidráálás „Raney“-katalizátorokkal. (42 oldal.)

Ch. Grundmann: Hidráálás réz-krómozid katalizátorokkal. (20 o.)

Th. Bersin: Redukálás Meerwein—Pondorff szerint és oxidálás Oppenauer szerint. (18 oldal.)

F. G. Fischer: Biokémiai oxidálás és redukálás alkalmazása preparatív célokra. (34 oldal.)

J. Nelles: Helyettesítések alifás vegyületeknél. (28 oldal.)

W. Bockemüller: Fluór bevitele szerves vegyületekbe. (20 old.)

H. P. Kaufmann: Módszerek szerves vegyületek rodánózására. (14 oldal.)

- K. Adler: A diénszintézis módszere. (108 oldal.)
 B. Eistert: Szintézisek diazometánnal. (54 oldal.)
 D. Küstner: Bórfluorid, mint katalizátor a kémiai reakcióknál. (54 oldal.)
 G. Wittig: Szintézisek szerves lithium-vegyületekkel. (20 old.)
 G. Schramm: Újabb eljárások fehérjék tisztán való előállítására. (24 oldal.)
 F. Wittka: Molekulárdeszilláció. (34 oldal.)
 H. Brockmann: Kromatografikus adszorpció. (23 oldal.)

Mint az egyes részek címeiből látjuk, az anyag úgy van csoportosítva, hogy először megtaláljuk az oxidálás, ill. dehidrálás, redukálás, ill. hidrálás újabb módszereit, melyeket főleg az új, igen hatásos katalizátorok jellemeznek. A különleges helyettesítési reakciók után találunk azután sok olyan önálló különleges módszert, melyek egyrésze egészen újnak mondható. Így az ú. n. „diénszintézis”, melynek ismertetése a maga alaposságával és terjedelmével (108 oldal!) szinte önálló kis könyv, vagy a diazometánnak különösen újabb alkalmazásai, vagy a bórfluorid katalitikus hatása a szerves szintézisek szinte minden ágában és a szerves lithium-vegyületek felhasználása preparatív célokra. Idesorozhatjuk még a biokémiai reakciók alkalmazását is szerves vegyületek előállítására.

Az egyes cikkek kiváló elméleti és gyakorlati szakértelemmel vannak összeállítva. A megadott előírások és receptek szervesen egészítik ki az összefoglaló és általánosító részeket, így a könyv távolról sem receptgyűjtemény. Alaposságára és használhatóságára mi sem jellemzőbb mint az, hogy közel kétezer irodalmi idézetet találunk benne.

Végeredményben azt mondhatjuk erről a könyvről, hogy megjelenése a szakemberek legnagyobb örömére szolgált és nem hiányozhat egyetlen szerves kémiai kutató-, vagy ipari laboratóriumból sem, mert egyike lesz a legtöbbet forgatott és leghasználhatóbb kézikönyveknek.

Hasonlóképp nagy örömünkre szolgál, hogy a könyvön levő római egyes mint kötetszám és a szerkesztő — W. Foerst — az ígérik, hogy a gyűjtemény nem zárul le ezzel a kötettel és így érdeklődéssel várjuk a további kötetet, vagy köteteket!

Bognár Rezső.

Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie.

8. Auflage (herausg. von der Deutschen Chemischen Gesellschaft)
 Berlin: Verlag Chemie.

A Deutsche Chemische Gesellschaft mintegy két évtizeddel ezelőtt hatalmas vállalkozásba fogott: miután a szerves kémiának *Beilstein* közismert nagy összefoglaló műve már rendelkezésére áll, elhatározta *Gmelin* hírneves kézikönyvének új kiadását. A munkát külön szerkesztőség végzi, melynek vezetője előbb *R. J. Meyer* volt, majd *E. Pietsch* vette át a nagy munkát.

A mű 70 részre tagozódik, külön elv szerinti számozás („System-Nummer“) alapján beosztva. Eddig már 50 megjelent ezek közül és pedig 41 teljesen, 9 pedig részben. A munka terjedelme rendkívül

nagy; pl. a vas (Syst. Nr. 59.) 8 kötetben jelent meg, közülük egy még nem teljes. Némelyik kötet terjedelme jóval több, mint 1000 lap és egy lapon kb. 5400 betű van, ami a szokásosnak majdnem kétszerese.

Különös előnyére válik a munkának, hogy nem egyszerű felsorolás, hanem kritikus megválogatás alapján csoportosítja kémiai ismereteinket és jellemző, hogy még így is egészen rövid és szűkszavú stílust kell alkalmaznia, hogy legalább idézetek szempontjából teljességre tarthasson igényt.

Az alábbiakban ismertetjük a legújabban megjelent részeket. Meg kell jegyezni, hogy a kiadó az egyes köteteket már részletenként közrebocsátja, nem várva meg, amíg a kötet teljessé válik, hogy a nagy szükségletet ezáltal is minél hamarabb kielégíthesse.

System Nr. 18.: Antimon. Teil A Lieferung 1. und 2. (együtt 302 lap, fűzve RM 35 és 12'50). 1942. und 1943. — Az antimon története még régebbre nyúlik vissza, mint a kéné, mert már történelemelőtti leletek közt is megtalálták, tiszta és ötvözött formában. Így a magyarországi bronzkorban Hampel szerint az antimonbronzok megelőzték az ónbronzoikat. Nyugatmagyarországon a velem-szentvidi (Kőszeg mellett) őskori ipartelepről származó tárgyak, továbbá erdélyi leletek antimontartalmú bronzból készültek, ami a közeli antimonbányákat tekintve és az ón hiányát figyelembe véve, természetesnek látszik. Az antimon kémiaija csak a 16. században kezd erősebben fejlődni és később főleg a gyógyászatban tesz nagy jelentőségre szert. Ezt a fejlődést könyvünk részletesen követi, majd áttér az előfordulások ismertetésére. A Nap és a meteoritok Sb-tartalmáról a geokémiai elterjedéshez jutunk, majd a teleptani áttekintéshez. Itt a magyarországi (Szalónak, Csucsom, Aranyidka) fontos telepeket is kimerítően leírja, ugyancsak az egyes antimonásványokat tárgyaló részben a magyarországi előfordulásokat.

Mindent összevéve, a *Gmelin*-kézikönyv legújabb részei a háborús nehézségek ellenére ma is teljesen az eddigi kötetek utolérhetetlen színvonalát mutatják. Minden kémikus óhaja, hogy a nagy mű mielőbb befejeződhessen.

Náray-Szabó István.

Helyreigazítás.

Ebert Lajos professzornak a Magyar Kémiai Folyóirat 49. évf. 5—6. számában a 120. oldalon közzétett megjegyzésére a következőket szegeztem le: A dolgozatot, mint magy. állami ösztöndíjas munkát — túlnyomóan saját eszközeimmel — a bécsi *Collegium Hungaricum*-ban készítettem, ennél fogva a jelzett dolgozat Ebert professzorhoz nem tartozott, hivatkozott megjegyzése tehát tárgytalan. Idézett dolgozatom címe alá tévedésből került a „Közlemény a bécsi egyetem fizikai-kémiai intézetéből” kitétel, Ebert professzor intézetének pedig más a neve.

Dr. Csokán Pál.

Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le a félív egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefélenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszővegezés nélkül.**

Minden kézírathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen-nyelvű kivonat.

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelevonatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi nyilv. r. tanárhoz küldendő (Budapest, XI. Szent Gellért tér 4.).

A Chemiai Szakosztály előadó üléseit (a nyári szünet kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környékbeli Tagtársainknak és előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvasatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki a dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendszeres tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás **rend-**

szerint félóránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék

Felelős szerkesztő és a kiadásért felelős: DR. PLANK JENŐ.

BUZÁROVITS GUSZTÁV KÖNYVNYOMDÁJA ESZTERGOM.

Felelős nyomdatulajdonos: PHILIPP JÓZSEF.

4125

Hay

298/943

MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN
THAN KÁROLY

KIADJA
A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
CHEMIAI SZAKOSZTÁLYA

ZEMPLÉN GÉZA
TISZTELETI ELNÖK

DOBY GÉZA
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BINDER-KOTRBA GÉZA CSÜRÖS ZOLTÁN MAUTHNER NÁNDOR
SZÉKI TIBOR VARGA JÓZSEF
BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1943. SZEPTEMBER—DECEMBER

XLIX. ÉVFOLYAM, 9—12. FÜZET

BUDAPEST
KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT
(BUDAPEST, VIII., ESTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1943

TARTALOM.

	Oldal
<i>Jámbor Béla</i> : Az E-vitamin potenciométeres meghatározása	153
— Potentiometrische Bestimmung des Tocopherols	168
<i>Zsolnay Tibor</i> : Toxikológiai kérdések	169
<i>Vas Károly</i> : Tejcukoroldatok karamelizálódása	177
— Caramelisierung wässriger Lactose-Lösungen	186
<i>Mauthner Nándor</i> : A glukoresacetofenon szerkezete és új szintézises glukozidek	186
— Über die Konstitution des Glucoresacetophenons und neue synthetische Glucoside	189
— A glukobutein szintézise	190
— Die Synthese des Glucobuteins	192
Fajans-féle titrálás ultraibolya fényben	192
Lapszemle	193
Könyvismertetés	194
Jelentés a szakosztály üléseiről	196

Az E-vitamin potenciométeres meghatározása.

Jámbor Béla-tól.

Közlemény a m. kir. Orsz. Chemiai Intézet (igazgató: *Grenczer Béla*) vitamin-osztályáról (osztályvezető: *dr. Becker Jenő*).

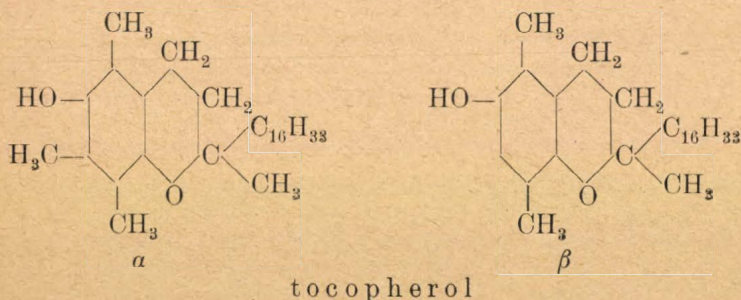
Érk. 1943. IX. 15.

Az E-vitamin felfedezése *Evans* és *Bishop* nevéhez fűződik,* akik megállapították, hogy annak hiánya a szervezetben sterilitást és egyéb sexuális zavarokat okoz.

Fontos szerepe van az állattenyésztésben s ezért mennyiségi meghatározásának lehetőségéhez fontos nemzetgazdasági érdekek fűződnek. Az állattenyésztés szempontjából a gabonaneműek, első sorban a buza csírájában levő olajnak van legnagyobb fontossága, minthogy gyakorlatilag a legnagyobb E-vitamin tartalmú takarmányunk.

Kimutatták, hogy a természetes E-vitamin 3 komponensből áll: α -, β - és γ -tocopherol. Az α - és β -tocopherol csaknem szintelen, viszkózus olaj, a γ valószínűleg a β izomerje, vagy szennyezett β -tocopherol (mert allophanatja néhány fokkal alacsonyabb hőfokon olvad, mint a β -é).

Az in vitro szintézises kísérletek eredményei alapján *Karrer* szerint a tocopherol szerkezeti képlete:



A $C_{16}H_{33}$ oldallánc izoprén származék. Az E-vitamin a természetben valószínűleg a di-, ill. a trimetil-hidrokinon fitollal való kondenzálása útján képződik.

Meghatározása biológiai és kémiai úton történhetik. A biológiai meghatározás hosszú ideig tart, minthogy az E-vitamin hiánya csak huzamos megfigyeléssel állapítható meg biztosan. A biológiai meg-

* Science, 56. 650, 1922.

határozás hosszadalmas és költséges volta miatt elsősorban kémiai úton igyekeznek a tocopherolt meghatározni. Erre nézve *Karrer és munkatársai* dolgoztak ki egy módszert, melynek alapja a tocopherolnak arany(3)kloriddal való reakciója. A végzett munkákról a *Helvetica Chimica Acta* XXI. és XXII. kötetében számolnak be részletesen, a munkák összegezését pedig Karrer egyik munkatársának, *H. Kellernek* doktori értekezése közli (Zürich, 1940).

Karrer szerint a meghatározás menete a következő:

A vizsgálandó anyagból benzollal kivonatot készítenk s a benzolt ledestilláljuk. A visszamaradó olajtól 2–3 g-ot bemérünk s 4n KOH-nak metilalkoholos oldatával (10–20 cm³) 2 órán át forró vízfürdőn elszappanosítjuk.

Lehűlés után az elszappanosodott anyagot desztillált vízben oldjuk s 100 cm³ éterrel választótölcsérben rázva kioldjuk. A kioldást újabb 50–50 cm³ éterrel addig folytatjuk, míg az éter már nem színeződik. Ekkor az el nem szappanosítható részt tartalmazó éteres oldatokat egyesítve, vízzel addig mossuk, míg alkálimentes lesz (fenoltalein). Az étert most ledestilláljuk s a visszamaradó el nem szappanosítható anyagot (olaj) etilalkohollal felvéve (100 cm³) 10 percig visszacsépegő hűtővel forraljuk. Ezután 3–400-as hengerpohárba öntjük, kb. 100 cm³-re hígítjuk, úgy, hogy végül 80 %-os alkoholos oldatot kapjunk (20 % desztillált víz). Ez az oldat tartalmazza a tocopherolt ($\alpha + \beta$). Az oldatot 50 C°-on melegítve abban a tocopherolt AuCl₃-al megtitráljuk. Mivel az átcsapás nem jár színváltozással, az elektród potenciálját kísérjük figyelemmel a titrálás folyamán. Átcsapáskor az első csepp feleslegben levő AuCl₃ hatására elég nagy potenciálugrás lép fel, s ennek észlelése jelzi a titrálás végét. A használt berendezés a következő: a titrálendő oldatba belemerül egy Pt-elektrod és egy normál-elektrod (pl. n-kalomel-elektrod), valamint egy keverő és egy hőmérő. A bemerülő két elektród közti potenciálkülönbséget Poggendorf-rendszerű kompenzációs műszerrel mérjük. A titrálás úgy történik, hogy megmérjük az elektród potenciálját az AuCl₃ hozzáadása előtt s bürettából kismennyiségű AuCl₃-ot hozzácsurgatva bevárjuk a feszültség állandósulását s ismét mérjük a potenciált. Ezt 10–15 percenkint addig ismételjük, míg az átcsapást jelző potenciálugrást elértük, ill. túlhaladtuk.

A leolvasott értékekből grafikus módszerrel vagy számítással megállapítjuk, hány cm³-nél volt a potenciálugrás a legmeredekebb s ezt az értéket fogadjuk el a titrálás eredményének. A fogyott cm³-ek számából az E-vitamin mennyiségét azon az alapon számítjuk ki, hogy 1 cm³ n/100 AuCl₃ 2,16 mg tocopherolt oxidál.

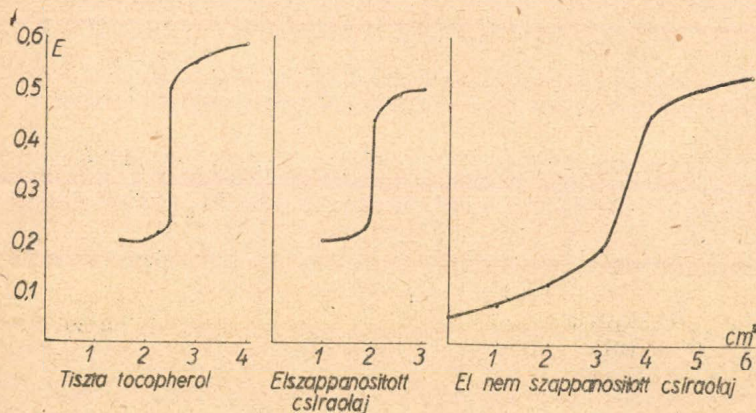
Tiszta készítmények vizsgálatánál természetesen az elszappanosítás, stb. felesleges, csak alkoholban kell feloldani a bemért anyagot és már titrálhatjuk a fent leírt módon.

Közli Karrer azt is, hogy a titrálást el nem szappanosított olajjal is végezhetjük. Ekkor az olaj oldatban tartása 80 %-os alkoholban nem megy, hanem 20 % víz helyett ugyanannyi benzolt kell használni s a vezetőképesség emelésére kevés LiCl-t teszünk a titrálendő oldatba. A leírt módszerrel Karrer nagyon szép potenciométeres görbéket kapott, melyeknek alakja kb. az 1. ábra szerinti.

Látjuk a görbékéből, hogy azok szabályos volta a vizsgált anyag tisztaságától függ.

Karrerék leírása meglehetősen szűkszavú és semmit sem mond a módszer nagy nehézségeiről. Minthogy a gyakorlatban rendszerint nincs módunk a meghatározást messzemenően megtisztított anyagokkal, bonyolult és pontos műszerekkel elvégezni, a módszert úgyszólván senki sem tudta használni s a kapott eredmények nem értek többet, mintha pusztá becsléssel állapítottuk volna meg az E-vitamin tartalmát. A kapott titrálási görbék ugyanis legtöbbször még csak nem is hasonlítottak ahhoz, mint amilyennek egy potenciométeres görbének lennie kellene.

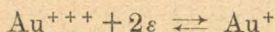
E dolgozat szerzője is kénytelen volt megküzdeni az összes nehézségekkel, amik az E-vitamin meghatározásánál előfordulnak. Hogy a Karrer-féle módszer nehézségeire némi fény derüljön, kíváncsúnak látszott a lefolyó bonyolult reakciót minden részletében tanulmányozni, hogy a fellépő zavaró körülmények hatását komponenseire bontva s végül összegezve figyelembe vehessük.



1. ábra.

1. Az $\text{Au}^{+++}/\text{Au}^+$ redox-rendszer.

3 és 1 értékű aransót tartalmazó oldatban az arany két különböző oxidációs fokozata egyensúlyba kerül egymással a következő séma alapján:



A 3 és 1 értékű Au arányának minden változása tehát elektromos töltés felszabadulásával, ill. lekötésével jár, aminek az az eredménye, hogy az oldatba mártott Pt-elektrod feszültsége megváltozik. Fenti egyensúlyi reakcióból látható, hogy a 3 értékű arany koncentrációjának növekedése (az 1 értékű rovására) atomonként két elektronnak a felvételével jár; ezen elemi elektromos töltéseket a belemártott Pt-ből veszi, ami ezáltal pozitív töltést kap.

Mint ismeretes, a redox-rendszer által előidézett potenciál nagyságát a Nernst-képlet adja meg:

$$E = E_0 + \frac{0,058}{n} \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}, \text{ ahol}$$

E: redoxpotenciál,

E_0 : normálpotenciál (ha $[\text{ox}] = [\text{red}]$),

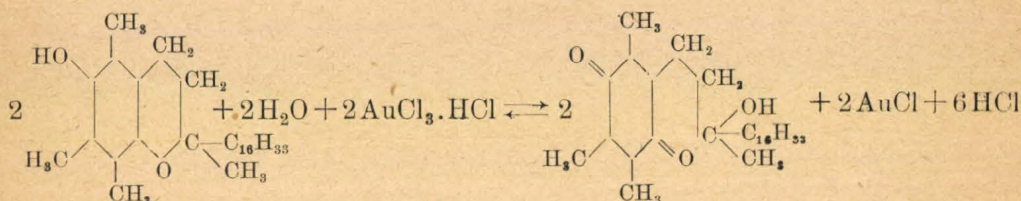
n: töltésváltozások száma (pl. aranyánál: 2),

$[\text{ox}]$, $[\text{red}]$: oxidált, ill. redukált anyag koncentrációja.

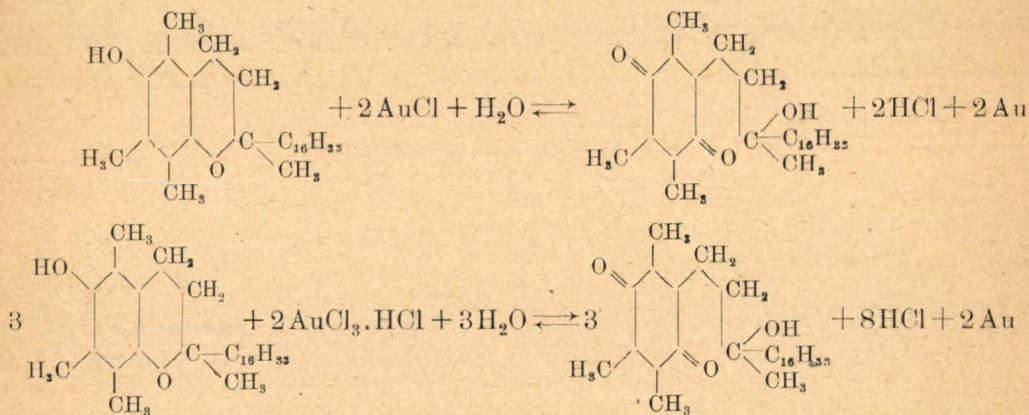
Az $\text{Au}^{+++}/\text{Au}^+$ rendszer normálpotenciálja 1,2 volt, a többi redox-rendszerhez képest elég nagy, ezért is használjuk éppen az aranyat a potenciométeres titráláshoz.

2. Az E-vitamin és AuCl_3 reakciója.

Karrer idézett munkájában a reakció lefolyását így adja meg:



A keletkezett AuCl egy újabb molekula tocopherolt oxidál:

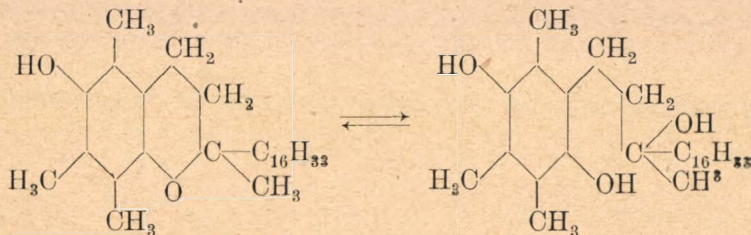


A bruttó reakcióból látható, hogy 3 molekula tocopherol 2 molekula AuCl_3 -at fogyaszt. Ez azt jelenti, hogy 1 cm³ n/100 AuCl_3 -nak 2,16 mg E-vitamin felel meg. A reakcióban az aranyklorid klórhidrátja szerepel, mivel ezt használjuk jobb eltarthatósága miatt. Az addíciós sósav a reakcióban nem szerepel mégis felírtuk, mert később látni fogjuk, hogy a potenciált befolyásolja a sósav megjelenése.

Az 1 értékű aranykloridról fentebb mint redukáló anyagról beszéltünk, de csak az AuCl_3 -hoz viszonyítva. A mi esetünkben a tocopherol még az AuCl -nál is jobban redukál, tehát az színaranyá redukálja.

Az oxidáló reakciót mint egyensúlyreakciót írtuk fel, a szokástól eltérően. Rendesen a felső nyíl irányában játszódik le túlnyomóan fenti reakció. Csak az átcsapásnál lépnek fel a reakciónak egyensúlyreakció természetére utaló tünetek, amire később még visszatérünk.

Maga az oxidációs reakció sem játszódik le olyan egyszerűen, mint a képletben leírtuk: a gyűrűnek először fel kell hasadnia, ami hidrolízis-szerű bomlással történik az oxigénatomnál és átmenetileg egy hidrokinon-származék keletkezik s voltaképpen csak ez reagálhat az AuCl_3 -al.



A lejátszódó hidrolízis lassú lefolyású reakció lévén a titrálás elég hosszadalmas, az egyensúlyi állapot, tehát a mérendő redox-potenciál csak kb. 10 perc múlva áll be véglegesen, sőt az átcsapás körül még lassabban, minthogy a reakciósebesség a reagáló anyagok töménységétől függ s ez az átcsapáskor nullához közeledik.

3. Tiszta E-vitamin titrálásának elméleti lefolyása.

Hogy a meghatározás folyamán fellépő zavarokat és rendellenességeket kellőképpen megfigyelhessük, szükségesnek mutatkozik elméleti számítással megállapítani, hogyan folyik le a tiszta E-vitamin titrálása ideális esetben.

Képzeljük el, hogy 10 mg α -tocopherolt $n/100 \text{ AuCl}_3 \cdot \text{HCl}$ -al titrálunk s lássuk, mi lesz a helyzet minden egyes $\text{cm}^3 \text{ AuCl}_3$ -oldat hozzáadása után elméletileg.

A bemért 10 mg tocopherolt oldjuk 250 cm^3 80%-os etilalkoholban s tegyük az oldatba egy csipetnyi (1–2 tized gramm) LiCl -ot a jobb vezetés céljából. Az így kapott rendszert 50° -on és állandó térfogaton tartjuk s mérjük a platina elektród potenciálját kalomel-elektroddal szemben. A kezdeti, tehát az aranyklorid hozzáadása előtti potenciál nagyságát kiszámítani nem tudjuk, mert az függ a használt anyagok tisztaságától, stb. De nem is fontos, hogy a kezdeti potenciált ismerjük, a lejátszódó jelenségek okozta potenciál-emelkedések u. i. függetlenek a kezdeti potenciáltól, ahhoz egyszerűen hozzáadódnak. Egyszerűség kedvéért tegyük fel, hogy a kezdeti potenciál kalomel-elektroddal szemben 0 volt, az oldat pH -ja pedig 7.

Az első $\text{cm}^3 \text{ AuCl}_3 \cdot \text{HCl}$ hozzáadása után a helyzet a következő lesz: marad az oldatban a reakció lefolyása után $10 - 2,16 = 7,84$ mg tocopherol, az oxidálódott 2,16 mg tocopherolból lesz 2,27 mg chinon-származék; az oldatba kerül továbbá 0,4861 mg HCl , ez

$$\frac{4}{300 \cdot 250} = \frac{1}{18750} \text{ normalitásnak felel meg, amely az oldat } \text{pH}\text{-ját } 7\text{-ről}$$

4,2730-ra szállítja le. Ilyen p_H mellett az oldat feszültsége 158,015 mV-al emelkedik (+abb lesz).

A második cm^3 $AuCl_3 \cdot HCl$ már nem hoz lényeges változást, új anyag nem jelenik meg az oldatban, csak a meglevők aránya változik meg. Lesz az oldatban $7,84 - 2,16 = 5,68$ mg α -tocopherol, $2 \cdot 2,27 = 4,54$ mg tocopherol-chinon, 0,9722 mg HCl , ennek norma-

litása 250 cm^3 térfogatra számítva $\frac{n}{9375}$, az ez által előidézett p_H -csökkenés (a kezdeti állapothoz képest) után a p_H lesz 3,9720, ami 175,6 mV feszültségnek felel meg. Az 1. és 2. cm^3 $AuCl_3$ hatásának tárgyalásánál elhanyagoltuk a fellépő redox-potenciál nagyságát, csak azt számítottuk ki, mennyivel lesz pozitívabb mint hogyha HCl nem jelenne meg az oldatban. Arra nézve pedig, hogy voltaképpen mekkora lesz ez az ugrás, a következő megfontolással juthatunk közelebb: az $AuCl_3$ erősebb oxidálószer lévén, a közte és a tocopherol közt egyensúlyhelyzet fog kialakulni, és kevesebb $AuCl_3$ tart egyensúlyt a jelenlévő tocopherollal, mint az $AuCl$, mely gyengébben oxidál s így több marad belőle változatlanul, mint az $AuCl_3$ -ból. A redox-potenciál Nernst-féle képlete szerint, ha $[red] > [ox]$, a hányados kisebb mint egy, de nagyobb mint 0, a hányados logaritmusát tehát negatív szám, vagyis az észlelt redox-potenciál negatívabb a normálpotenciálnál. Ha nem egyensúlyi reakcióval volna dolgunk, elképzelhető, hogy $[ox]$ vagy $[red]$ majdnem 0, ekkor a logaritmikus tényező $-\infty$, ill. $+\infty$ felé tendálna. Hogy a gyakorlatban észlelt redox-potenciálok mindig egy bizonyos határon belül vannak s kiugró értékeket sohasem észlelhetünk, ez kétségtelenné teszi, hogy a reakció nem quantitativ, mert akkor a körülmények szerint annak is elő kellene fordulnia, hogy $[ox] \gg [red]$, vagy fordítva, ez esetben igen pozitív, ill. igen negatív redoxpotenciálok kellene észlelnünk. Hogy az észlelt potenciálok csaknem ugyanazon értékek körül mozognak, ez csak úgy lehetséges, hogy a fenti lehetőségek ($[ox] \gg [red]$, $[ox] \ll [red]$) nem fordulnak elő. Ez pedig arra vall, hogy mindig egyensúlyhelyzet alakul ki, ami viszont idegen anyagok által befolyásolható (tisztátalanságok, kiegyenlítő hatású anyagok, stb.) és éppen ez magyarázza meg, hogy a titrálási görbék hol magasabbra, hol alacsonyabbra kerülnek. A titrálás továbbhaladtával az $Au^{+++} - Au^+$ egyensúlyi helyzete annyiban változik, hogy már kevesebb tocopherol van jelen s ezért valamivel több $AuCl_3$, ill. $AuCl$ maradhat változatlanul, s ezek aránya is megváltozik kissé az $AuCl_3$ javára. Hogy a 3 értékű arany javára s nem az 1 értékű javára változik az arány, azt az a tény is támogatja, hogy a 3 értékű arany az állandóbb s a tendencia ez irányban hat. Az Au^{+++}/Au^+ -arányt a tocopherol mennyiség változása csak kevésbé befolyásolja, így az észlelt potenciálemelkedés is kisebb lesz.

A harmadik cm^3 $AuCl_3 \cdot HCl$ hozzáadása és a reakció lefolyása után lesz az oldatban $5,68 - 2,16 = 3,52$ mg α -tocopherol, $3 \cdot 2,27 = 6,81$ mg tocopherol-chinon és 1,4583 mg HCl , ez $\frac{n}{6250}$ töménységnek felel meg, az oldat p_H -ja 3,7959 lesz, a redox-potenciál pedig 185,8 mV-al lesz pozitívabb, mint a HCl jelenléte nélkül volna.

A *negyedik cm³* AuCl₃ reakciója után 3,52 — 2,16 = 1,86 mg α -tocopherol, 9,08 mg tocopherol-chinon, 1,9444 mg HCl lesz az oldatban, melynek normalitása $\frac{1}{4687,5}$, p_H-ja 3,6709, EME-je 193,1 mV-tal pozitívabb mint volna HCl nélkül.

4,86 cm³ AuCl₃ hozzáadása után az α -tocopherol elfogy, illetőleg csak nagyon kevés lesz az oldatban, mivel aequivalens mennyiségű AuCl₃-al, ill. AuCl-al kerül egyensúlyba. Az átesapás most van, a tocopherol koncentrációja hirtelen csökken az AuCl₃-é pedig hirtelenül növekszik, ez a titrálási görbét meredekebbé teszi. Hozzájárul még az, hogy az AuCl mennyisége is nő, mégpedig nagyobb mértékben mint az AuCl₃-é. Ez utóbbi körülmény a hirtelen ugrást mérsékli. A helyzet az első csepp feleslegben levő AuCl₃ hozzáadásakor: az AuCl₃ feleslegben lévén az egyensúlyi helyzet erősen az ő javára billen, s erős oxidáló anyag lévén a változatlan tocopherol mennyiségét minimumra szorítja. Viszont a megnövekedett AuCl₃-al szemben kb. ugyanannyi AuCl marad az oldatban, mivel újabb AuCl képződéséhez nincs lehetőség, hisz a tocopherol már elfogyott. Tehát ez az a pillanat, amikor a $\frac{[\text{Au}^{+++}]}{[\text{Au}^+]}$ hányados változása a legnagyobb, ugrásszerű.

Egyensúlyhelyeztetel van dolgunk, csak most az AuCl₃ nagy feleslegben van a titrálás kezdetén leírt állapottal szemben, amikor a tocopherol volt nagy feleslegben.

További cm³ AuCl₃·HCl mennyiségek hozzáadásával már nincs lényeges változás. Az egyensúly méginkább az AuCl₃ javára billen s a potenciál tovább emelkedik, de lassan az emelkedés majdnem megszűnik, mivel a potenciál a koncentrációnak nem a hányadosával, hanem annak logaritmusával arányos és ez csak lassan emelkedik: a hányadosnak tízszeres növekedése a logaritmust csak egy egységgel növeli, még ezt is egy tizedestörttel kell szorozni ($\frac{0,058}{2}$ -vel).

A titrálás legfontosabb pillanata tehát az átesapás: ez előtt Au⁺ van több, mint Au⁺⁺⁺, utána pedig megfordítva. Mikor a 2 komponens aránya 1:1 (mert ezen a ponton is át kell menni a rendszernek), akkor kell a legmagasabb redoxpotenciál-ugrást észlelnünk, mert a képletben a logaritmikus tényező előjele ekkor fordul meg —ból + -ba. Elméletileg tehát kb. 1 V-os ugrást kellene kapnunk. Hogy ez a gyakorlatban nem érhető el, csak megközelíthető, ennek a szereplő anyagok szennyezett volta az oka: az egyensúlyi helyzet kialakulásában más anyagok* is szót kérnek s nem alakulhat ki a legkedvezőbb egyensúly. S tényleg, a gyakorlatban minél tisztább a vizsgálandó anyag, annál nagyobb potenciálugrást kapunk.

Számításaink folyamán a valójában fellépő redoxpotenciál nagyságát nem adtuk meg. Hogy ezt megtebessük, ismernünk kellene: az AuCl₃ és AuCl-nek a tocopherollal való reakció-sebességét, az AuCl₃ és AuCl milyen arányban van egyensúlyban, ez az arány hogy

* Esetleg kolloid arany is zavarhatja.

változik idegen anyagok (tocopherol, tocopherol-chinon, sósav, stb.) hatására. Annyi körülményt kellene ehhez figyelembe venni, hogy az felesleges módon megnehezítené az áttekintést s azért helyesebbnek tartottam a potenciálértékek számszerű nagyságának kiszámítását mellőzni.

Az elméleti megfontolások alapján kapott titrálási görbe a 2. ábra alakját mutatja. Később látni fogjuk, hogy teljesen azonos a tiszta tocopherol valóságos titrálásakor kapott görbével.

4. A végzett kísérletek.

Az E-vitamin titrálásakor észlelhető első feltűnő jelenség az, hogy a görbe — a szokástól eltérően — nem vízszintesen kezdődik, hanem a titrálás elején elég erős potenciálugrást mutat. Ennek oka, amint az a 3. pontban leírt számításokból kiviláglik: a reakció folyamán az AuCl_3 -ból keletkező, továbbá az aranykloridhoz addíciós formában kötött sósavnak az oldatban való megjelenése. Ez a kezdeti potenciálugrás csak akkor maradhat ki, ha a titrálandó oldat pH -ja nem 7 körüli értéket mutat, mert akkor az oldatba kerülő kevés sósav már nem befolyásolja lényegesen annak pH -ját s ezzel a mért potenciált sem. Az előírások pontos betartása mellett azonban a titrálandó oldatnak pontosan semlegesnek kell lennie, a kezdeti potenciálugrásnak tehát fel kell lépnie.

Ezt a jelenséget Karrer munkáiban egyáltalában nem említi, az ő titrálási görbéi mind közel vízszintesen kezdődnek.

Hogy az észlelt kezdeti ugrást a megjelenő sav okozza, arra szolgáljon bizonyítékul a következő kísérlet:

a) Bemérés 0,089 g buzacsíraolaj-koncentrátum, 250 cm^3 80 %-os alkoholban oldva: a kezdeti feszültség chinhydron elektróddal szemben — 120 mV. Egy csepp cc HCl-t hozzáadva a feszültség +77 mV-ra ugrott, ami összesen 197 mV-os ugrást jelent. Az egy csepp cc HCl hozzáadására a 250 cm^3 oldat normalitása kb. $\frac{1}{450}$, pH -ja

kb. 2,6, a feszültségugrásnak pedig kb. 250 mV-nak kellene lennie. Tekintve, hogy az 1 csepp HCl mennyisége bizonytalan, a mérési és számított adat egyezőnek tekinthető.

Hogy mennyire lényeges erre a kezdeti ugrásra figyelemmel lenni, az kitűnik a következő megfontolásból: tegyük fel, hogy a titrálandó oldat pH -ja a tökéletlen alkálimentesítés folytán nem 7, hanem pl. 10. Ehhez nagyon kevés alkálitartalom is elég s a gyakorlatban sokszor elő is fordul, hogy az elszappanosításból visszamaradó alkálitartalom hosszadalmas kimosását hanyagul végezzük. Az ilyen 10-es pH -ju oldatba csurgatva az AuCl_3 -at, kb. 3 cm^3 hozzáadása után jelentkezik csak a fent leírt kezdeti ugrás, ezt könnyen a tocopheroltitrálás befejeztének hihetjük s így teljesen rossz eredményhez juthatunk.

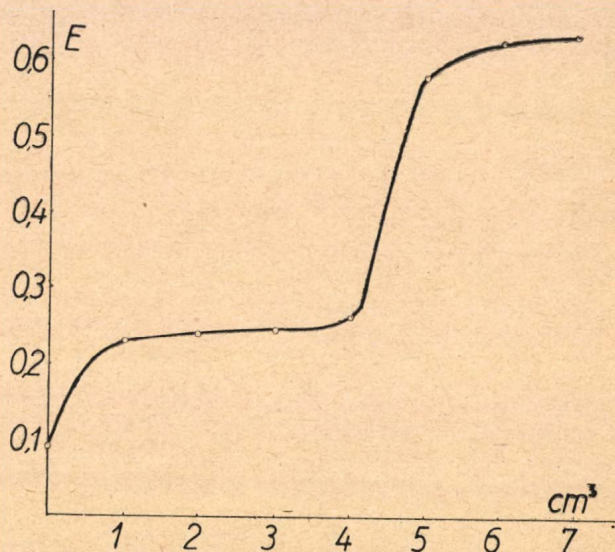
b) A másik feltűnő jelenség az, hogy a kapott görbék ellaposodnak, a titrálás végét jelző ugrás nem szembetűnő s emellett sok-

szor érthetetlen szabálytalanságokat is észlelhetünk a görbék lefolyásában. A hosszú ideig gyűjtött tapasztalatok alapján e jelenségnek az az oka vált valószínűvé, hogy a titrált anyag szennyezései nagy mértékben zavarhatják a redox-rendszer kialakulását s ezzel a titrálás szabályos lefolyását. E körülményre világosan rámutat, ha összehasonlítjuk a tiszta tocopherol titrálási görbáját a sok szennyezést tartalmazó buzacsíraolaj görbéjével:

Bemérés 11,6 mg α -tocopherol, 80 %-os alkoholban oldva.

1. táblázat.

cm ³ AuCl ₃	mV
0	90
1	230
2	240
3	247
4	265
5	580
6	625
7	633



2. ábra.

Inflexiós pont 4,5 cm³-nél, ennek megfelel $\frac{11,6}{4,5} = 2,6$ mg tocopherol/cm³ 10 perc alatt az egyensúly beáll, a potenciál állandó marad.

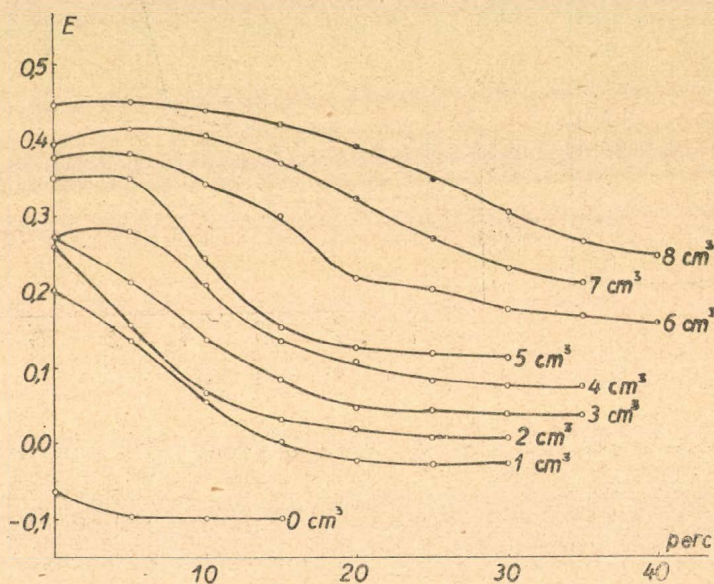
Az így kapott görbét (2. ábra) a buzacsíraolaj titrálási görbáját ábrázoló 4. ábrával összehasonlítva szembetűnő a különbség.

c) Sok zavar forrása még az is, hogy a reakciós egyensúly hosszabb-rövidebb idő alatt áll csak be az anyag tisztaságától függően. Szennyezett anyagok vizsgálatánál a reakciós egyensúly s ezzel a potenciál beállta sokszor ki sem várható. Ezt szépen mutatja az a kísérlet, melynek folyamán felvettük a tiszta, továbbá a természetes anyagokban levő tocopherol titrálási időgörbáját. Ez úgy történt, hogy leolvastuk a feszültséget az AuCl₃ hozzáöntésekor és azután 5 percenként s így az egyensúly beálltának időbeli lefolyását figyelemmel kísérhetjük:

c 1) Bemérés 0,19 buzacsíraolaj-koncentrátum, 80 %-os alkoholban oldva,

2. táblázat.

cm ³ /perc	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	-85	+200	+260	+270	+270	+350	+375	+395	+447
5	-97	+188	+155	+212	+282	+350	+379	+418	+450
10	-100	+55	+67	+135	+203	+240	+340	+403	+438
15	-100	0	+30	+78	+130	+150	+300	+365	+418
20		-24	+15	+45	+105	+125	+213	+320	+383
25		-30	+5	+40	+80	+117	+200	+265	+345
30		-30	+5	+35	+77	+113	+175	+225	+300
35				+35	+77		+163	+210	+260
40							+155		+245

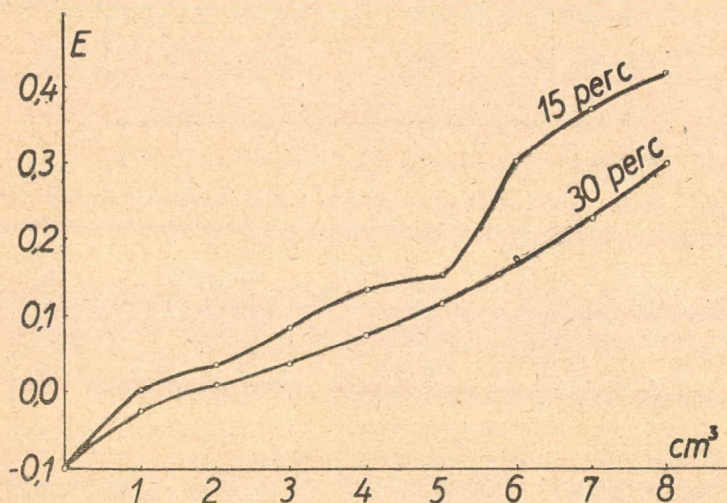


3. ábra.

Fenti táblázat és ábra a titrálási reakció időbeli lefolyását mutatja. Új AuCl_3 -at csak akkor adtunk hozzá, mikor a feszültség már beállt. Mint a grafikonból látható, az egyes cm³-ek hozzáadására a mért redox-potenciál csak kb. 25–30 perc múlva áll be véglegesen. De az is kitűnik az ábrából, hogy a legnagyobb potenciál-ugrás a 6. cm³ AuCl_3 hozzáadása után észlelhető, de csak akkor, ha a leolvasást 15 perc múlva végezzük. Bár ekkor a potenciál még nem áll be, viszont az ugrás mértéke a 15. perc után csökken s a 35. perc után történő leolvasás esetén egyáltalában nem észlelünk ugrást. A 4. ábra magát a szokott potenciométeres titrálási görbét mutatja

15, ill. 30 perc utáni leolvasás esetén, ugyanennek a kísérletnek a folyamán.

Bár a 15. perces leolvasású titrálási görbe sem ideális, attól elég messze van, de azért az 5. és 6. cm^3 közt kivethető határozottan az ugrás (150 mV). A 30. perces görbénél viszont ez már nem lehetséges. Valószínűleg az az oka az ugrás ellaposodásának, hogy az oldatban levő szennyezések egyrészt zavarják, „elhúzzák” a titrálási reakciót, másrészt, hogy a már kialakult egyensúlyi helyzetet is megbontják azáltal, hogy az oldatban megjelent AuCl_3 , ill. AuCl -t vagy elfogyasztják, vagy valamely előttem ismeretlen más módon akadályozzák meg azt, hogy a 2 komponens egymás mellett az oldatban a redox-potenciált előidézzék.



4. ábra.

Hogy a reakció a titráláskor „elhúzódik” a szennyező anyagok hatására, azt a tiszta és szennyezett készítmények titrálási görbéinek összehasonlítása világosan mutatja: a tiszta tocopherol titrálási görbéje a HCl -től eredő ismertetett kezdeti ugrás után majdnem vízszintesen folytatódik, egy majdnem függőleges, éles és elég nagy ugrást mutat s végül ismét közel vízszintesbe megy át hirtelenül. Ezzel szemben a sok szennyezést tartalmazó készítmények titrálási görbéje már az elején elég meredek, a HCl -től eredő ugrás nem érvényesül kifejezetten, hanem egybefolyik a görbe azon részével, melynek különben vízszintesnek kellene lennie. Ugyanez áll a redox-potenciálugrásra is, ez is részben egybeolvad a vízszintes résszel. Ha szerencsénk van, észlelhetünk ugyan redox-potenciálugrást, de ez nem lesz olyan nagy, mint a tiszta készítmény esetén s nem is olyan határozott, hanem legfeljebb az ugrás helyén a görbe valamivel meredekebb, mint egyéb helyen. Legtöbbször azonban még csak nem is sejtjük a görbe alapján, hol kellene az ugrásnak lennie. Ilyenkor aztán sok próbálgatás szükséges különböző bemérésekkel, különböző

leolvasási időkkal, míg a jó eredményt megközelíthetjük. Legelső teendőnk azonban a vizsgálandó anyag lehető megtisztítása, amelyre később visszatérek.

c 2) A tiszta készítmény titrálási időgörbéje már egészen más képet mutat.

Bemérés 0,0069 g α -tocopherol (tisztá gyári készítmény).

3. táblázat.

cm ³ /perc	0	1	2	3	4	5
0	84	250	273	340	564	580
5	65	255	283	515	567	583
10	54	250	274	523	567	583
15	45	245	267	525	570	
20	43	243	260	528	570	

A táblázatból szembetűnő, hogy a potenciál az egyes cm²-ek hozzáadása után csaknem pillanatszerű gyorsasággal beáll. Reakciós időgörbét nem is érdemes ábrázolni: csupa vízszintes vonalat kapnánk, ellentétben az előző időgörbe-sorozat erősen zuhanó jellegével.

Fenti 2. kísérlet nem egészen ugyanazt a görbét adja, mintha a titrálást 5, 10, 15, stb. perc utáni leolvasással végeztük volna, mert minden cm³ AuCl₃ hozzáadása után kb. fél óra telt el, tehát ennyi ideig reagálhatott; viszont ha kimondjuk, hogy pl. 15 perc múlva olvasunk csak le és ennek elteltével további cm³ AuCl₃-ot adunk az oldatba, az mindig csak 15 percig reagálhat. Az ezáltal létrejövő eltérés azonban nem számottevő.

Hogy a reakció „elhúzódtán” túlmenőleg a szennyezések az átesapáskor kialakuló Au⁺⁺⁺/Au⁺ rendszert el is tüntetik, arra szolgáljon bizonyítékul a következő kísérlet:

Bemérés 0,20 g buzacsíraolaj-koncentrátum, szintén sok szennyezést tartalmaz (szappan, aceton, stb.).

4. táblázat.

cm ³	mV
0	— 13
1	+ 48
2	+ 100
3	+ 130
4	+ 250
5	+ 280
5	0

A kialakult potenciálugrás után a titrált oldatot 5 perc alatt felforraltam s ennek hatására a potenciál kb. a titrálás kezdetén észlelt értékre esett: 0 mV-ra.

Hasonlóképpen mutatja e jelenséget a közölt időgörbe is; a potenciálokat jelző görbék összetartók, minél tovább várunk, annál inkább ellaposodik a potenciálugrás. Fenti kísérlettel a folyamatot a felforrálás által meggyorsítottuk.

Hogy a tiszta tocopherol titrálási reakciója miként alakul forralás esetén, arra nézve a c 2) kísérlet végén a következő kiegészítő kísérletet végeztem:

Az 5 cm³ AuCl₃ hozzáadása utáni 10. perctől (amikor a potenciált még leolvastam) kezdtem az oldatot melegíteni. 15 perc alatt

felhevült a forrás hőfokára s forrásban tartottam még 5 percig. Eközben, 5 percenként leolvastam a hőfokot és megmértem a potenciált s a következő eredményt kaptam:

5. táblázat.

A 10. percben (Min.)	50 C ⁰ -on	a redoxpotenciál	583 mV
15.	"	60 "	582 "
20.	"	70 "	576 "
25.	"	77 "	570 "
30.	"	77 "	570 "

Mint látható, forralás hatására a rendszer potenciálja tiszta tocopherol esetében úgyszólván semmit sem változik.

A kísérletek eredményeinek összehasonlítása meggyőzően mutatja, milyen döntő fontosságu hatása van a titrálásnál az idegen, zavaró szennyezéseknek.

d) Többször hangsúlyoztuk, hogy a potenciométeres titrálásnál a kinos tisztaság mennyire elsőrendű követelmény. Hogy jelentéktelennek látszó hanyagságok is veszélyeztethetik a munka eredményességét, azt mutatja az a kísérlet, melynél a vizsgálandó anyagot desztillált víz helyett vízvezetéki vízzel 80 %-osra hígított alkoholban oldottuk; egyébként ugyanúgy jártunk el, mint a b) pont alatt tárgyalt kísérletnél:

Bemérés 11,6 mg tiszta tocopherol, 80 % alkohol + 20 % víz-vezetéki vízben oldva.

6. táblázat.

cm ³ AuCl ₃	mV
0	- 112
1	+ 34
2	+ 35
3	0
4	+ 30
5	+ 64
6	+ 80
7	+ 130
8	+ 132



5. ábra.

Mint látjuk, a kapott görbe teljesen használhatatlan. 10 perc után a reakció még nem állt meg, a potenciál sem állandósul, de ennek mértéke az egyes cm³-ek hozzáadásával nem volt egyenlő s így teljesen értelmetlen görbét kaptunk.

e) Végül mérjük meg, milyen hatással vannak az észlelt potenciálra a titrálás folyamán szereplő különböző anyagok. Ennek szám-

szerű ismerete hasznos lehet azért, hogy a titrálás folyamán legalább hozzávetőleg értékelni tudjuk a szereplő anyagok hatását.

a) 210 cm^3 96%-os alkohol 50° -on kalomel-elektróddal szemben 0 mV potenciált mutatott. A leolvasás azonban nem volt érzékeny: ± 5 mV-al kellett a készülék dobját elforgatni, hogy a nullműszer mutatója megérezze.

β) 40 cm^3 desztillált vizet öntve az alkoholhoz az oldat potenciálja nem változott: 0 mV. Szintén ugyanolyan érzéketlen maradt a nullműszer.

γ) 1 csipetnyi LiCl hozzáadására a potenciál $+17$ mV-ra, s a nullműszer érzékenysége 1 mV-ra emelkedett s ez az érzékenység a továbbiak folyamán is megmaradt (vezetőképesség!).

δ) Kb. 2 mg tocopherolt ($+8$ mg tocopherol-chinont) adva az oldatba, a mutatott potenciál $+35$ mV.

ε) 1 csepp 7%-os HCl hozzáadására a feszültség $+182$ mV-ra ugrott.

ζ) Kb. $\frac{1}{2}$ g szappannak oldása után a feszültség -13 mV-ra esett: egyrészt semlegesítette, illetőleg kiegyenlítette az előbb beadott kevés sósav hatását, másrészt kissé lúgosította az oldatot.

η) 1 cm^3 $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl}$ -t adva hozzá a potenciál $+122$ mV-ra ugrott. Ennek oka vagy az, hogy a reakcióból felszabaduló HCl több volt, mint a beleadott szappannak megfelelni, vagy pedig az oldott tocopherol volt kevesebb, mint a beadott AuCl_3 -nak megfelelni. Az ugrás oka tehát pH-változás vagy redox-potenciál fellépése, esetleg mind a kettő.

θ) 2 cm^3 AuCl_3 hozzáadásával a potenciál nem változott, maradt 122 mV.

ι) Sok tocopherol (kb. 10 mg) hozzáadására a potenciál $+25$ mV-ra csökkent, tehát eldőlt az a kérdés, mi okozta az η pontban leírt ugrást: nem a szappan kiegyenlítő hatása merült ki, hanem a tocopherol volt kevesebb, mint az 1 cm^3 AuCl_3 -nak megfelelő. Az oldat tehát még lúgos volt.

κ) Sok HCl-t adva az oldatba a potenciál 292 mV-ra ugrott: a szappan kiegyenlítő hatása kimerült s az oldat erősen savas lett.

Összefoglalás.

Mire kell tehát vigyázni az E-vitamin titrálásánál?

1. A kísérletek meggyőzően mutatták, hogy minél tisztább az anyag, annál használhatóbb titrálási görbéket kapunk. Tiszta készítmények esetén semilyen előzetes kezelés nem kell. A titrálást ekkor az anyag egyszerű oldása után közvetlenül végezhetjük. Csíraolajok, stb. esetén azokat *feltétlenül* szappanosítsuk el, mert az el nem szappanosított olaj titrálása még a Karrer által közölt görbék szerint sem megy simán. Gyári készítésű koncentrátumok vizsgálatánál pedig úgy járunk el, mint a saját magunk által már elszappanosított csíraolajnál, de még gondosabban végezzük a szétválasztást és mosást,

mert az ipari feldolgozás nem úgy történik, mint a laboratóriumi elszappanosítás és sok idegen anyag, oldószer, gyantaszerű termék, stb. kerül a készítménybe s ezek a meghatározást lehetetlenné teszik.

2. Az éteres kivonatnak vízzel való mosását nagyon gondosan végezzük. Amikor egy próba a fenolftaleint már nem szinteleníti el, még legalább 4—5-ször ismételjük meg a mosást, mert a fenolftalein átesapása kb. 8-as pH -nál van, tehát az oldat szappanokat még tartalmazhat. Annál is inkább, mert az éter-vízréteg jobb szétválása céljából kevés metilalkoholt szokás a választótölcsérbe önteni s ez az éterrel keveredve a szappanokat jól oldja. A szétválás éppen az emulgáló hatású szappan miatt megy nehezen, mely a metilalkoholban feloldódik s emulgáló hatása csökkenvén a rétegek szétválnak ugyan, viszont a szappan ismét csak az éterben marad. Ezért közép-megoldást kell választanunk: csak nagyon kevés (1—2 csepp) metilalkoholt adunk összerázás és 10 perc állás után az éterbe s türelemmel kivárjuk míg az oldat szétválk. Tanácsos ilyenkor az oldatot tartalmazó edényeket lefedni, mert Karrer kísérletei szerint (l. c.) az E-vitamin fény hatására bomlik.

Ha az alkálimentességig való mosást nem a fentiek értelmében végezzük, a titrálendő oldat lúgos marad, a benne levő szappan kiegyenlítő hatást fejt ki a titráláskor felszabaduló HCl -el szemben s lehet, hogy a kiegyenlítő anyag kapacitása éppen titrálás közben merül ki s akkor a megjelenő sósav potenciál-ugrást okoz, amit mi nyugodt lélekkel a keresett redox-potenciál-ugrásnak veszünk és persze így egészen rossz eredményhez juthatunk.

Hogy az alkálimentessé váló mosás jó volt-e, az abból derül ki, hogy a titrálás elején észlelünk-e potenciál-ugrást, vagy nem. Ha az 1 cm^3 hozzáadása kb. 150 mV potenciál-ugrást okoz, ez annak a jele, hogy a felszabadult kevés HCl az oldat pH -ját a savanyúbb területre csökkentette. Ha viszont az ugrás nem 150 mV körül van, hanem 300 mV körül, ez azt jelenti, hogy egyrészt a mosás jó volt, másrészt — és ami a lényeges — az 1 cm^3 $AuCl_3$ már el is fogyasztotta az oldatban levő tocopherolt, tehát nagyobb beméréssel meg kell a mérést ismételni.

3. A bemérést úgy kell intézni, hogy a várható redox-potenciál-ugrás kb. a negyedik cm^3 hozzáadása után következze be, mert ha korábban, úgy az első, HCl okozta ugrással összefolyik s nem értékelhető ki.

4. Ha a bemérést növelve is azt tapasztaljuk, hogy már az első cm^3 $AuCl_3$ sok volt, az a gyanunk, hogy anyagunk nem tartalmaz számottevő mennyiségű tocopherolt. Ilyenkor a biztonság kedvéért úgy járunk el, hogy bemért és feloldott anyagunkhoz ismert mennyiségű tiszta tocopherolt adunk. Ha ezt a titrálásnál visszkapjuk, biztos, hogy a vizsgálandó anyagban tocopherol nem volt.

5. Az oldatot titrálás közben feltétlenül keverjük állandóan (motorral). Ezt elmulasztva egészen szabálytalan és kiértékelhetetlen görbéket kapunk, mert egyrészt a reakció egészen lelassul, másrészt a bemártott Pt-elektrodon vastag gyantaszerű réteg rakódik le, mely polarizációt és rossz áramvezetést okoz. Hogy ez így van, arról

könnyen meggyőződhetünk, ha keverés nélkül használjuk 1—2 óráig a Pt-elektrodot s kiizzítjuk, akkor ugyanabban az oldatban mért potenciál leolvasásakor 2—300 mV-al magasabb eredményt kapunk. Keverés esetén ez a jelenség úgyszólván teljesen elmarad, de minden titrálás után, ha a Pt felülete nem fényes, ajánlatos kiizzítani.

6. Végül nem szabad elfelednünk, hogyha telített kalomel-normál-elektrodot használunk, annak elég tekintélyes hőfok-együtt-hatója van. Be kell tehát várni a titrálás elején, míg az elektrod a közelben lévő fűtőlap melegét átveszi s a feszültség állandósul. Még jobb persze, ha gondoskodunk arról, hogy a normál-elektrod állandó hőfokon maradjon. Ezt feltétlenül meg kell tennünk akkor, ha a különböző időben végzett mérések abszolút értékeit egymással össze akarjuk hasonlítani.

Potentiometrische Bestimmung des Tocopherols.

Mitteilung aus dem Vitamin-Laboratorium (Leiter: Dr. E. Becker) des kgl. ung. Chemischen Institutes (Vorstand: B. Grenzner).

Vf. berichtet über seine Versuche die Karrer'sche Tocopherol-Bestimmungsmethode betreffend, die für den Praktiker viele Schwierigkeiten in sich birgt. Die wichtigsten Behauptungen der Abhandlung sind: 1. Die potentiometrische Kurve weist zu Beginn der Titration einen ungefähr 100—200 mV Sprung auf (Abb. 2.), der von der Aenderung des pH-Wertes der Versuchsflüssigkeit herrührt: während der Oxidationsreaktion entsteht nämlich HCl. 2. Der regelmässige Ablauf der Kurve hängt mit der Reinheit der Versuchssubstanzen eng zusammen. Je mehr Verunreinigungen in der Versuchssubstanz enthalten sind, umso unregelmässigere Kurven erhält man bei der Titration. 3. Der eben erwähnte Umstand tritt besonders bei höheren Temperaturen (70°) hervor. Der erhaltene Potentialsprung verschwindet bei Erhöhung der Temperatur in einigen Minuten, falls die Substanzen verunreinigt sind. (Tab. 3.) Bei der Titration reinen Tocopherols bleibt diese Erscheinung fast völlig aus. (Tab. 4.) 4. Der zeitliche Ablauf der Reaktion, der durch das Redoxpotential indiziert wird, ist für Weizenkeimlingsöl aus Abb. 3. und zugehöriger Tabelle 2. ersichtlich und aus Tab. 4. bei reinem Tocopherol. Daraus geht hervor, dass sich das Reaktionsgleichgewicht im ersten Falle kaum einstellt, im zweiten Falle dagegen sofort.

Unter Inbetrachtung der erwähnten Umstände hält Vf. bei der Titration des Tocopherols die folgenden Vorsichtsmassregeln für unentbehrlich: 1. Unbedingt alkalifrei waschen, sonst tritt der, von der pH-Aenderung verursachte Potentialsprung nicht am Anfang, sondern später ein, den man leicht als Ende der Titration betrachtet und somit ganz falsche Resultate erhält. 2. Unbedingt verseifen (Reinpräparate natürlich ausgenommen), damit unsere Substanz von Verunreinigungen womöglich befreit wird. 3. LiCl immer hinzufügen, das erhöht die Leitfähigkeit der Flüssigkeit und damit die Empfindlichkeit der Methode. Den Zeitlichen Ablauf der Reaktion in Betracht genommen ist es bei verunreinigten Substanzen am besten, die Reaktion 15 Minuten lang laufen lassen; dann erst das Potential messen: so erhält man den erwarteten Sprung am deutlichsten. 4. Die Flüssigkeit unbedingt ständig rühren, sonst tritt Polarisation auf und der Potentialsprung bleibt aus.

B. Jámbor.

Toxikológiai kérdések.

Zsolnay Tibor-tól.

Érk. 1943. X. 9.

Mindazokat az anyagokat, melyek a magasabbrendű élőlények életműködését károsan befolyásolják, vagy pedig teljesen megszüntetik, mérgeknek nevezzük. Számuk igen nagy, kémiai szerkezetük különböző. Biokémiai szempontból három főcsoportba osztjuk őket:

1. Fehérjemérgek.
2. Vérmérgek.
3. Sejtmérgek.

A fehérjemérgek úgy hatnak, hogy a fehérjék kémiai összetételét megváltoztatják, amiért a fehérjemolekula a kijelölt életfolyamatainak végzésére alkalmatlanná válik. Ez már a legkisebb természetellenes változás hatására is beáll (pl. primér alkohol-gyök aldehiddé való oxidációjakor, klóratom bevitelekor, stb.) és a sejten, melyben az életfolyamatok a fehérjemolekulák sértetlenségével állnak összefüggésben, a harmónia megbomlik, zavarok állnak be s a sejt életképtelenné lehet. Kellő számú életfontos központi szervet alkotó sejt elhalásakor pedig az egész szervezet, mely nem egyéb, mint egy nagy sejttrendszer, elpusztul.

Minden olyan anyagot, mely a vér alkotórészeire kémiai hatással van, vérmérgeknek nevezzük. A vérmérgeknek négy alcsoportját különböztetjük meg:

1. amelyek a hemoglobin vasatomjához kapcsolódva az oxigénfelvételt lehetetlenné teszik;
2. amelyek a vér fehérjeit (a fibrinogént és a szérumalbumint, továbbá a hemoglobinnak fehérjerészt) teszik tönkre. Általában minden fehérjemérgek a vér fehérjeit is megtámadhatja;
3. amelyek az oxihemoglobint methemoglobinná redukálják, vagy szulfohemoglobinná alakítják. Így az oxigénleadást lehetetlenné teszik;
4. amelyek a vér szervesetlen alkotórészeinek, a sóknak arányát a vérben tetemesen megváltoztatják. Ide csak kevés mérgek tartozik.

Úgy a fehérje-, mint a vérmérgek nagy reakcióképességű vegyületek. Azáltal hatnak, hogy a hatás helyén valamilyen vegyi reakcióba lépnek az irántuk érzékeny sejtek alkotórészeivel és így változtatják meg azok működését. Ezzel szemben a sejtmérgek a sejtek anyagával többnyire nem kémiai, hanem fizikai tulajdonságaik segítségével hatnak. Megváltoztatják a sejtkolloidok állapotát: vízmegkötő képességét, elektrosztatikus töltését, diszperzitását, szolvatációját, permeabilitását, stb. Mindezeknek megváltozása a sejtműködés súlyos megváltozását vonja maga után.

A mérgek e három főcsoportja nem alkot egymástól élesen elhatárolható rendszert, hanem egyik csoportból a másikba folytonos az átmenet. Sőt alig ismeretes néhány olyan vegyület, amely például egyedül a fehérjéket, vagy csak a vért támadja meg. A fehérjemérgek

a sejtekre fizikailag is hatással lehetnek és a sejtcolloidok fizikai tulajdonságainak megváltozásával hatásuk esetleg kombináltabb lesz. Hasonlóak a körülmények a vérmérgeknél is.

A mérgeket kémiai szempontból jellemezni nagyon nehéz, mondhatnám lehetetlen. Ismerünk például olyan ciánvegyületeket, melyek nagyon erős mérgek (HCN , CH_3NC), viszont olyanokat is, melyek az élő szervezetre semmiféle káros hatással nincsenek (CH_3CN , NH_2CN).

Léteznek erőlyes fiziológiai hatású nitro-, aminovegyületek, ezzel szemben sok nitro- és aminoszármazék a szervezetre teljesen hatástalan. Ugyancsak mérgező számos kénvegyület (H_2S , $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$), ellenben igen sok számottevő fiziológiai hatást nem fejt ki ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$).

Ezek után önkéntelenül is felvetődik a kérdés: miért mérgezők a mérgek. Egyik vegyület miért mérgezőbb (esetleg többszázszor is), mint a másik. Melyek azok a tényezők, amelyek meghatározzák, hogy egy anyag mérgező-e vagy sem.

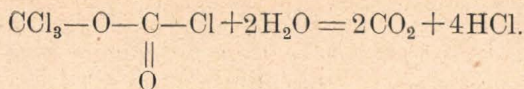
Az első kérdésre eléggé részletes és meglehetősen pontos feleletet adhatunk. Nagyon sok anyagról tudjuk, hogy a szervezetben hogyan reagál a sejtek fehérjéivel, milyen változásokat idéz elő a vérben, stb.

Típusos fehérjemérge például a klór, bróm, klórhidrogén, brómhidrogén, salétromsav, foszgén, triklórmetyl-klórszénsavészter, formaldehid, metilalkohol, halogéncianidok, klórszulfonsav; számos halogénezett származék, úgymint klór-, bróm-, jódaceton, acetyl-, benzoilklorid, klórszénsavas alkilészterek, klóracetofenon, brómeccetsavas metil- és etilészter, benzilklorid, -bromid és -jodid, brómbenzilcianid, xililbromid, stb. Ezek mind erősen mérgező reakcióképes vegyületek.

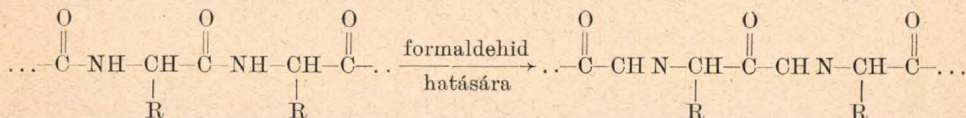
A klór azzal fejt ki hatását, hogy beleszubsztituál a fehérjéket alkotó aminosavak alkil-gyökeibe, a felszabaduló sósav pedig az —NH-gyökökkel klórhidrátot képez. Minél tovább hat a fehérjére a klórgáz, annál több klóratom szubsztituál az alkilgyökebe s ezzel nagyobb mérvű elváltozások állnak be, melyeket a szervezet nem tud könnyen kiküszöbölni. A klór gázállapotban a tüdő légóhlyagocskáinak falában levő hajszálerek fehérjéit támadja meg. Így a vérsavó számára áteresztővé teszi őket. A vérsavó kiáramlik, egyre több és több légóhlyag telik meg folyadékkal, tüdővízenyő jön létre, aminek következtében a tüdő légzési felülete beszűkül és a légzés egyre nehezebb lesz. A savó kiáramlásával egyidejűleg az erekben visszamaradó vér besűrűsödik, így a szívre fokozott munka hárul, a vér oxigént nem tud felvenni (mert a tüdőben vérsavó van), végül szívbénulás miatt beáll a halál.

Hasonló a folyamat a brómgőz-mérgezésnél is. A halogénhidrogének (HCl , HBr , HJ) hatása azzal magyarázható meg, hogy a fehérjék —NH-gyökeivel halogénhidrátot képeznek.

A foszgén erősen mérgező vegyület. A tüdőben sósavra és széndioxidra bomlik: $\text{COCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{HCl}$. A keletkező sósav olyképen hat, mint a szabad sósavgáz: a fehérjék —NH-gyökeivel klórhidrátot alkot. Ugyanígy hat egy másik igen erős mérge, a triklórmetyl-klórszénsavészter, mely a tüdőben szintén sósavvá alakul:

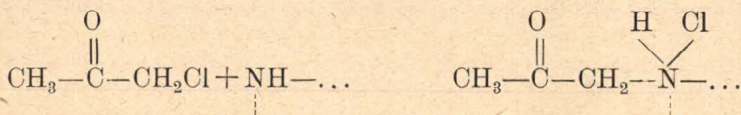


Erélyes fehérjeméreg a formaldehid is ($\text{H}-\text{COH}$), mely víz ki-lépése közben a fehérjével kondenzálódik és azokat tönkreteszi:

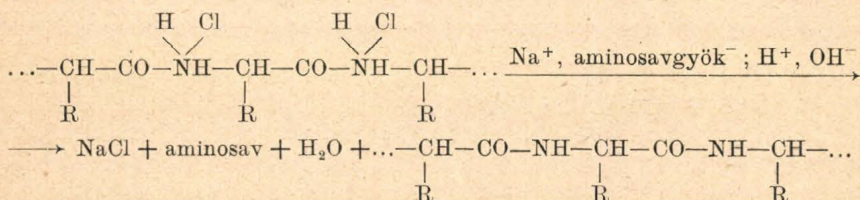


A metilalkohol a sejtekben lassankint formaldehiddé oxidálódik: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{HCOH}$. A tulajdonképeni mérgezést a keletkező formaldehid okozza.

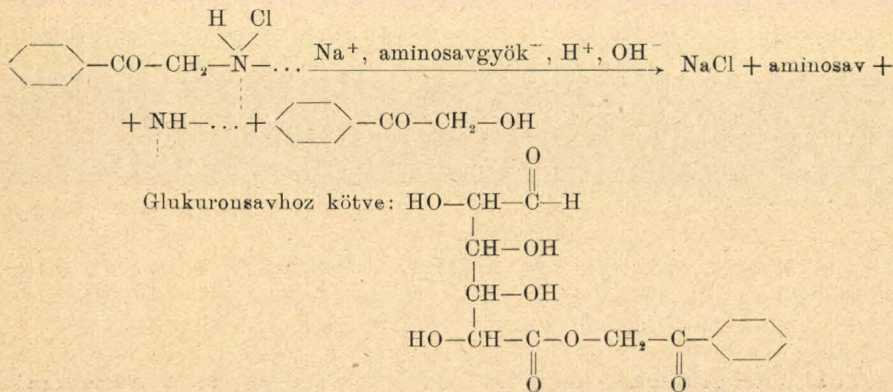
A halogénezett karbonilszármazékok gőzállapotban erős szem-ingert váltanak ki. Nagyobb töménységben a tüdőhólyagocskák falá-ban levő hajszálerek fehérjeit támadják meg s így tüdővízenyőt okoz-nak. Hatásukat azzal fejtik ki, hogy a fehérjék $-\text{NH}-$ gyökeihez kapcsolódnak:



A mérgek — amennyiben a mérgezés nem halálos — a szerve-zetben idővel hatástalanokká válnak, onnét kiürülnek. A hatástalanítás a halogénszármazékoknál a vérben található ionok útján történik. Pl.:



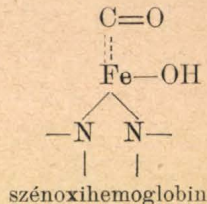
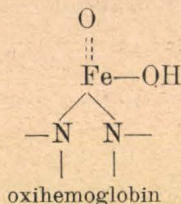
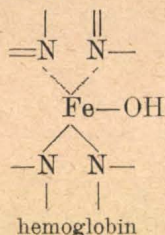
A keletkező konyhasó a vizelettel távozik a szervezetből. A fehérjék-hez kötött halogén-karbonilszármazékok megfelelő alkoholokká lesznek, melyek glukuronsavhoz kötve hagyják el a szervezetet. Pl.:



Hasonló eset áll fenn a többi halogén-karbonilszármazéknál is.

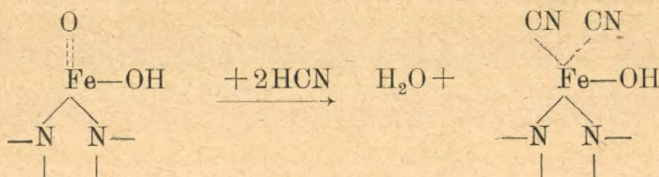
Vérméreg a szénmonoxid, ciánhidrogén, dician, ciánkáli, az izonitrilek, kénhidrogén, nitrogéndioxid, továbbá az anilin, fenilhidrazin, a nitritek, stb.

A szénmonoxid a vér hemoglobinjának vasatomjához kötődik, az oxigén helyét elfoglalja, a légzést meggátolja és így fejt ki mérgező hatását.



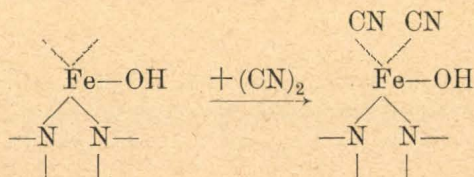
Egyszerűség kedvéért a nagy hemoglobin molekula helyett csak a vasatom fő- és mellékvegyértékeit jelöljük a pirrólgyűrűk elhagyásával.

A ciánvegyületek némelyike a fehérjemérgekhez, mások a katalizátormérgekhez mutatnak némi hasonlóságot. A ciánhidrogén az oxigénnel telített vérrel lép reakcióba:



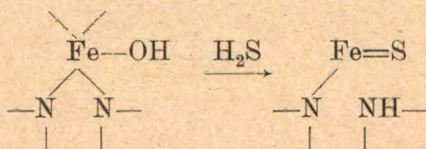
Egyébként a légzésfermentet (mely a szövetekben az oxihemoglobinnál az oxigént leválasztja) megbénítja.

A dician is a hemoglobinhoz kapcsolódik:



Az izonitrilek a vérben szénmonoxiddá és primér aminná hidrolizálódnak. A szénmonoxid a hemoglobinhoz kapcsolódva, az oxigénfelvételt akadályozza meg, az amin pedig (alkil-gyökétől függően) vérvagy sejtméreg. Pl.: $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NC} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2 + \text{CO}$.

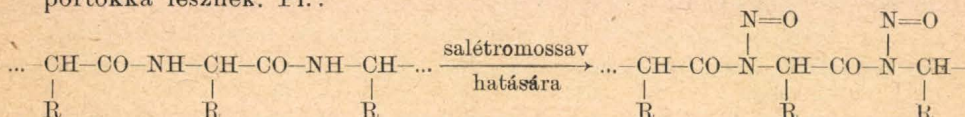
A kénhidrogén hatása azzal magyarázható, hogy a hemoglobint szulfohemoglobinná alakítja:



A nitrogéndioxid átmeneti típus a fehérje- és a vérmérgek

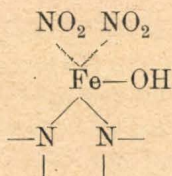
között. Ugyanis néha mint fehérjeméreg, máskor mint vérméreg hat. Ha hatását mint fehérjeméreg fejti ki, akkor kisértő torokinger, undorító szag érzete után csakhamar tüdővizenyő lép fel. Ilyenkor a következő reakció lép fel:

A nitrogéndioxid 26.6 kcal. aktiválási energia hatására elbomlik nitrogénmonoxidra és oxigénre: $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$. A nitrogénmonoxid még el nem bomlott nitrogéndioxiddal nitrogéntrioxiddá vegyül: $\text{NO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3$ és ez vízfelvétellel salétromossavvá alakul: $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3$. A salétromossav „in statu nascendi” a fehérjék $-\text{NH}-$ gyökeivel lép reakcióba, melyek így nitrózamin csoportokká lesznek. Pl.:



A tüdőhólyagocskák hajszálereinek vegyileg ennyire megváltozott fehérjei a nekik kijelölt életfolyamatok végzésére alkalmatlanná válnak, a vérsavót átengedik, a vér az ereken besűrűsödik, a szívre fokozott munka hárul s végül beáll a szívbénulás okozta halál.

A nitrogéndioxid más esetben mint vérméreg fejti ki hatását. Ilyenkor szédülés, cianózis (elkékülés, szederjesség), eszméletlenség tapasztalható. Tüdővizenyő ekkor nem lép fel. Ebben az esetben a nitrogéndioxid átdiffundál a tüdőhólyagocskák falán és a vér hemoglobinjának vasatomjához kötődik. Elfoglalja az oxigén helyét és így az oxigénfelvétel lehetetlenné válik:

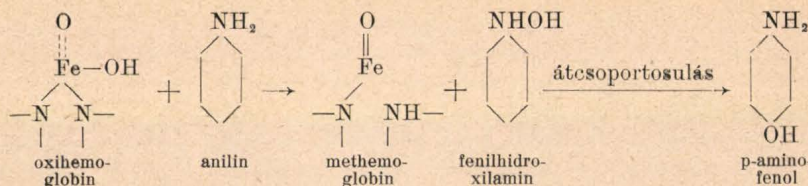


Kérdezhetjük, hogy miért hat a nitrogéndioxid néha úgy mint sejtméreg, néha pedig mint vérméreg?!

Ha a nitrogéndioxid töménysége a levegőben viszonylagosan csekély, akkor csak lassankint jut be a tüdőbe. Így a szervezet elegendő hő termel a jelenlevő kismennyiségű nitrogéndioxid elbontásához. Ezáltal megindul a salétromossav-képzés első lépése. Ebben az esetben tüdővizenyő lép fel, tehát fehérjeméreggel van dolgunk.

Ha ellenben a nitrogéndioxid töménysége tetemesen nagyobb, akkor a szervezet már nem tud elegendő feles hő leadni, így a bomlás nem áll be. Ekkor átdiffundál a nitrogéndioxid a tüdőhólyagocskák falán, a vérbe jut s mivel eléggé reakcióképes vegyület, a hemoglobin vasatomjához kötődik. Ebben az esetben mint vérméreg fejti ki mérgező hatását.

Az anilinnak, fenilhidrazinnak, nitrítoknak hatása abban nyilvánul meg, hogy az oxihemoglobint methemoglobinná redukálják. A methemoglobinban a vashoz kapcsolt oxigén kötése oly erős, hogy a légzésferment a szövetekben nem tudja leválasztani. Így a szövetsejtek az oxigénhiány miatt elpusztulnak, Pl. anilin esetében;



A magnéziumsók a vérbe jutva bódulatot, bénulást, sőt halált is okozhatnak. Hatásuk azzal magyarázható, hogy a vér $\text{Ca}^{++}:\text{Mg}^{++} = 1:0.5$ ion arányát magnéziumsó befecskendezése a magnézium javára eltolja. Pl.: $\text{Ca}^{++}:\text{Mg}^{++} = 1:3$.

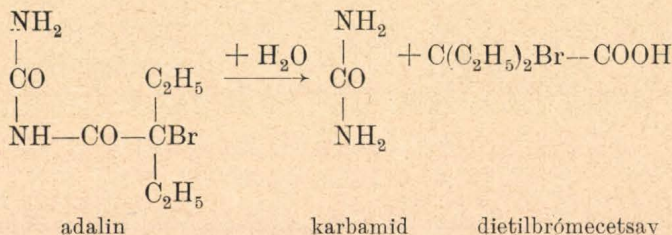
A kalcium-ion mennyiségének csökkentésével fejtik ki mérgező-képességüket az oxálsavas sók is: $(\text{COO})_2^{--} + \text{Ca}^{++} = \text{Ca}(\text{COO})_2$. A kalciumoxalát vízben nem oldódik, elzárja a húgycsatornákat és anuriát okoz. A kalcium-ion mennyiségének csökkenése miatt (mivel a kalciumnak az ideg- és izomingerlékenységben van fontos szerepe) tetanuszhoz hasonló görcsök tapasztalhatók, majd gyors szívbénulás áll be.

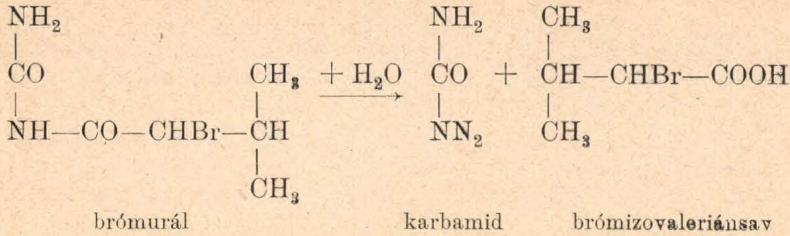
A mérgek legnagyobb része a sejtmérgek közé tartozik. Például minden altatószer a sejtekre fizikailag hat. Az agysejtek permeabilitását kisebbitik, a sejtfalakon felhalmozódva vegyi folyamatokat gátolnak meg, ezáltal a sejtek működését reverzibilisen csökkentik. Hatásuk a lipid és víz közti megoszlási hányadosukkal arányos. Ilyen vegyület a diklórmétán, kloroform, etilklorid, etilbromid, etiléter, dinitrogénoxid, acetilén, etilén. Ezek gőzállapotban hatékonyak, így a tüdőből szívódnak fel.

Az emésztőcsatornán át a vérbe, onnét pedig az agyba jutva fejt ki hatását a veronál (diethylbarbitursav), dial (diallylbarbitursav), luminál (etilfenilbarbitursav), adalin (α -brómdietil-acetilkarbamid), brómurál (brómizovaleriánsav-karbamid), paraldehyd, kloralhidrát, stb.

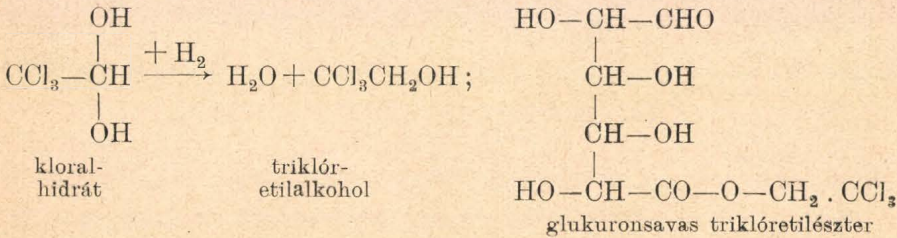
A diklórmétán, kloroform, paraldehyd és az etiléter a szervezetből változatlanul távozik el. Az etilklorid és bromid fehérjéhez kötődik, majd pedig alkálisók hatására felszabadul a szabad fehérje, nátrium- vagy káliumklorid, illetve -bromid és etilalkohol. A halogénsó a vizelettel kiürül, az etilalkohol acetaldehiddé, az pedig széndioxiddá és vízzé oxidálódik.

A nitrogénoxidul nitrogénre és oxigénre bomlik ($2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$), az acetilén és az etilén pedig széndioxiddá és vízzé ég el. A veronál, dial és a luminál karbamiddá és dietil-, diallil-, illetve etil-fenilmalonsavvá hidrolizálódik. Az adalin és a brómurál a szervezetben vízzel karbamiddá és megfelelő savvá bomlik.



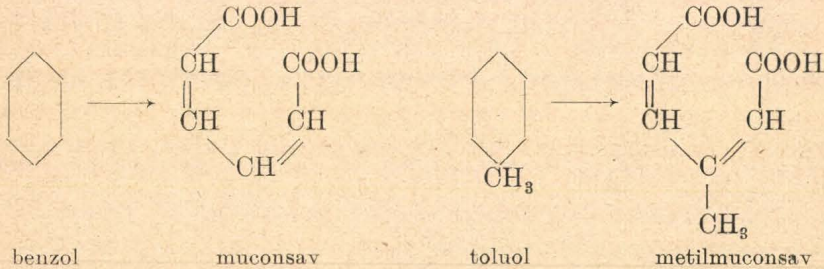


A kloralhidrát a szervezetben triklóretilalkohollá redukálódik és glukuronsavhoz kötődik:



A glukuronsavas triklóretilészter pedig a vizelettel kiürül.

Erélyes sejtmérég a benzol, toluol, etilbenzol is. Hatásuk idővel elmúlik, mert a szervezetben muconsavvá, illetve muconsavszármazékokká oxidálódnak.



A sejtmérgek közé sorolható még sok ezer vegyület.

Kérdezhetjük: Miért mérgezőbb egyik vegyület (esetleg többszázszor is), mint a másik? Vegyünk egy konkrét példát: Ha 14.000 mg sósavgáz van egy m³ levegőben, egy pernyi belégzés után halál áll be. Ugyancsak egy pereig tartó belégzés után áll be a halál, ha 1000 mg/m³ töménységű foszgén van a levegőben. Tehát a foszgén 14-szer mérgezőbb, mint a sósavgáz. Miért van ez így? Hiszen a foszgén a tüdőben széndioxidra és sósavra bomlik szét s a mérgezés kifejlődésében a széndioxidnak semmi szerepe sincs. A bomláskor keletkező sósav a mérgezés tulajdonképeni előidézője.

Vagy itt van egy másik példa: A brómacetone és klóracetone csak abban különbözik egymástól, hogy az egyikben bróm-, a másikban pedig klóratom van: CH₃-CO-CH₂Br, CH₃-CO-CH₂Cl. A brómacetone mégis tízszer erősebb szemingert vált ki, mint a klóracetone. Mi az oka ennek?

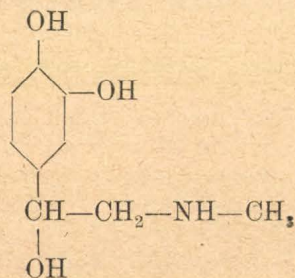
Azok az anyagok, melyek a szervezet sejtjeinek nagyrészt

lipoidokból álló válaszfalában könnyen feloldódnak, a támadáspont sejtjeibe hamar bediffundálnak, viszonylagosan elég nagy töménységet érnek el s így hatásukat gyorsan és erősen kifejtik. Ezzel szemben azok, melyeknek lipoidoldékonysága kisebb, lassabban szívódnak fel, a hatás kiváltásához szükséges töménységet is lassabban érik el, így egységnyi idő alatt azonos erősségű hatás kifejtéséhez nagyobb mennyiségű mérég szükséges. A sósavgáz lipoidszerű anyagokban 14-szer gyengébben oldódik, mint a foszgén, a brómaceton 10-szer jobban, mint a klóraceton. Ebből következik — a tapasztalattal megegyezően —, hogy a foszgén 14-szer mérgezőbb, mint a sósavgáz, a brómaceton pedig 10-szer erősebb szemingert okoz, mint a klóraceton.

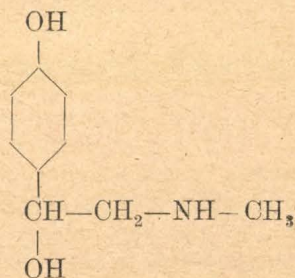
Hogy egy vegyi anyag mérgező-e vagy sem (feltéve, hogy nem sejtmérégről van szó), az elsősorban saját reakcióképességének függvénye. Ha pedig a vegyület önmaga nem reakcióképes, akkor mérgezőképessége attól függ, hogy milyen egyszerűbb anyagokra bomlik el a szervezetben. Ha ezek a bomlástermékek reakcióképes vegyületek (sósav, brómhidrogén, szénmonoxid, salétromossav, stb.), akkor az illető vegyület mérgező sajátosságú. A mérgezőképesség mértékszámát az illető vegyület lipoidoldékonysága, hatásának időtartamát pedig az elimináció (= kiválasztódás, elbontás, átalakulás) gyorsasága határozza meg. Például a lipoidokban oldható benzidin mérgező, ellenben a teljesen oldhatatlan benzidinszulfát fiziológiailag hatástalan. Éppen így a vérben oldható báriumklorid veszélyes mérég, ezzel szemben az oldhatatlan báriumszulfát még nagy adagban sem fejt ki toxikus hatást.

Másként áll a dolog a sejtmérgeknél. Ott nem lehet ilyen általános érvényű szabályt felállítani. Csekély kis változások a molekulában a mérgezőképességet erősen csökkentik, vagy teljesen megszüntetik. Például egy hidroxil bevitele, acetilgyök kapcsolódása, vagy egy metil-oldallánc, stb. a vegyület fizikai sajátosságait döntően befolyásolja és a sejtmérgek hatásának kifejtésében a vegyület fizikai tulajdonságai a döntők. A kémiai változás pedig minden esetben kisebb-nagyobb fizikai változást von maga után, így a toxikus hatás kisebb-nagyobb mértékben módosul.

Jól megvilágítja ezt az adrenalin és a százszor kevésbé mérgező p-oxifenil-metilaminoetanol összehasonlítása. Az utóbbi pedig csak egy hidroxilgyökkel tartalmaz kevesebbet, mint az adrenalin:

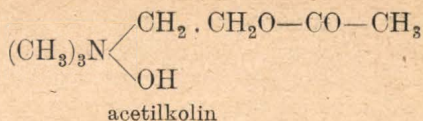
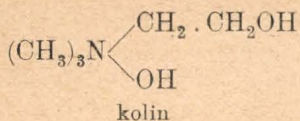


adrenalin



p-oxifenil-metilaminoetanol

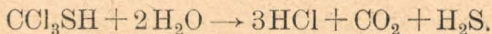
Hasonlóan érdekes a kolin és az ezerszer mérgezőbb acetilkolin összehasonlítása:



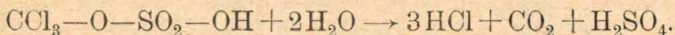
és még sok hasonló példát lehetne felhozni.

Mint látjuk, a fehérje- és vérmérgeknél (nem nézve most a lipoidoldékonyságot) az illető vegyületnek, illetve bomlástermékeinek reakcióképessége határozza meg az anyag mérgezőképességét. Ezt a tényt elméletben ismerve, szintetizálhatunk olyan anyagokat, melyek a szervezetbe jutva vízzel bomlanak, a bomlástermékek pedig erős fiziológiai hatást fejtenek ki. Néhány ilyen elméleti úton felállított szintézis a gyakorlatban is bevált és a keletkező vegyületek mind erős mérgek voltak.

Típusos példája ennek a triklórmetilmerkaptán, mely a szervezetben vízzel sósavra, széndioxidra és kénhidrogénre bomlik szét. Fojtószerű mérges folyadék:



Hasonlóképp a triklórmetilkénsav, mely vízzel érintkezve sósavvá, széndioxiddá és kénsavvá lesz:



Az előbbi elv alapján számos hasonlóan reakcióképes vegyületet szintetizálhatunk, melyeknek mérgezőképességét most már csakis lipoidoldékonyságuk adja meg.

Eljutottunk a toxikológia csúcspontjához: pusztán elméleti úton szintetizálhatunk veszélyes fehérje- és vérmérgeket. Az elméleti szintézisnek ezt a módszerét a sejtmérgekre egyelőre még nem tudjuk kiterjeszteni, de talán hamarosan eljön az idő, amikor megtaláljuk, hogy az egyes atom- és molekulacsoportok hogyan befolyásolják a vegyületek fizikai tulajdonságait.

Tejcukoroldatok karamelizálódása.*

Vas Károly-tól.

Érk. 1948. X. 26.

A formaldehydes tejkonzerválás vizsgálata során azt tapasztaltam, hogy 120°-on történő sterilizálás hatására a hozzáadott formaldehid eltűnik a tejből. A jelenség magyarázatát keresve, sorra vettem a tej főbb alkotórészeit és megfigyeltem, milyen hatással vannak 120°-on a formaldehydra. E vizsgálódás arra az eredményre vezetett, hogy a formaldehydfogyásban a laktóz játsza. Részletesebb észlelések végrehajtása céljából 5% laktózt és 0,5% $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ot tartalmazó vizes oldatot (kb. a tejben tapasztalható cukor-só-arány) különböző formaldehydmennyiségekkel elegyítettem, majd 120°-on sterilizáltam. Feltűnő volt, hogy az oldatoknak ilyenkor mindig bekövetkező barnulása a sok formaldehydet tartalmazó próbákban lényeg-

* Dolgozat a Műegyetem Élelmiszerkémiai Intézetéből. — Vezető: Dr. Vuk Mihály műegyetemi nyilv. r. tanár.

gesen gyengébb volt, mint a konzerválószerből mentes oldatokban. Ez a minőségi megfigyelés indított arra, hogy a formaldehidnek a tejcukor karamelizálódására gyakorolt hatását mennyiségi mérésekkel is megvilágítsam.

Ezzel kapcsolatban a karamelképződés körülményeit vettem vizsgálat alá.

A karamelizálódás mértékének a fellépő szín erősségét tekintetem. Ennek mérését az extinkciós modulusok meghatározásával eszközöltem (*Leifo*-fotométer).

A fényelnyelés vizsgálatáról lévén szó, elsősorban a hevítéskor fellépő színnek megfelelő szűrőt kellett keresnem. Utána megállapítottam a *Beer*-féle törvény érvényességét a karamelszínre vonatkozólag. Megvizsgáltam azután a tejcukoroldat hevítéskor fellépő szín erősségének függését a hőfoktól, a melegbehatás időtartamától, a pH-tól és a cukor töménységétől. Mindezek után a formaldehidnek a laktózoldat barnulására gyakorolt hatását tanulmányoztam.

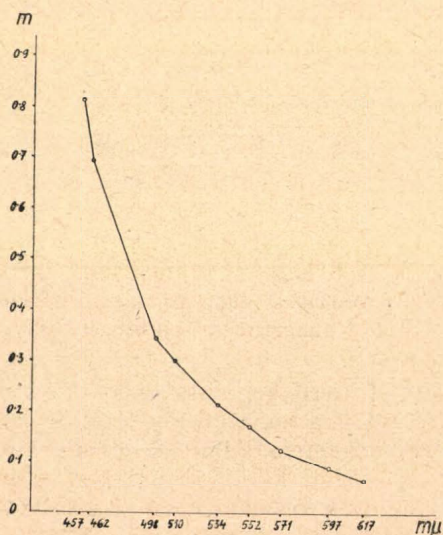
Az első feladat megfelelő szűrő keresése volt. E célból megállapítottam az extinkciós modulus diszperzióját.

A vizsgálatoknál általában 5% laktózt (D. A. B. 6, *Kahlbaum*) és 0,5% $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ot tartalmazó vizes oldatot használtam (bemérés analitikai mérlegen, normál-lombikban).

Fenti törzsoldatot 150 percig 120° -on tartottam autoklávban. Különböző szűrőkkel az extinkciós modulus értékei (m) a következők voltak:

1. táblázat.

A szűrő optikai súlypontja $m\mu$	457	462	498	510	534	552	571	597	617
Extinkciós modulus	0,810	0,690	0,344	0,300	0,216	0,172	0,124	0,092	0,068



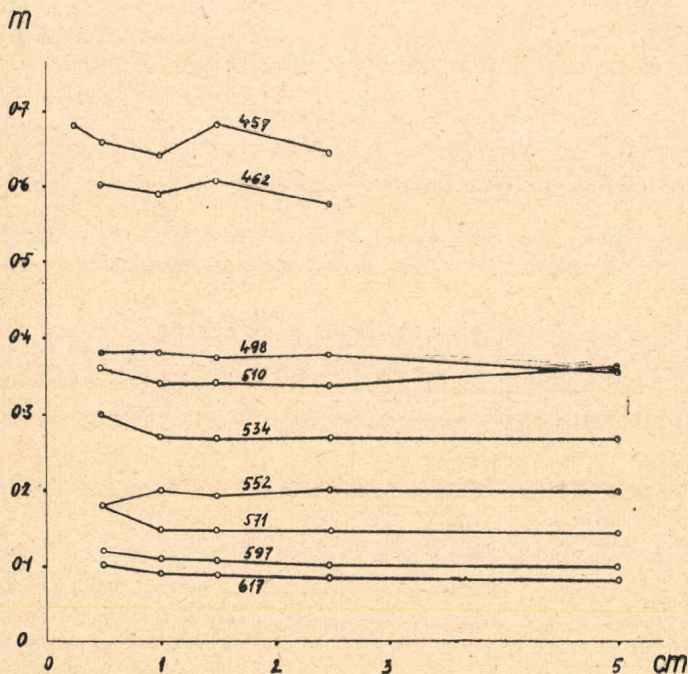
1. ábra.

Látható, hogy a görbének — legalább is a 457 és 617 $m\mu$ közötti területen — nincsen szélső értéke, lankás részein pedig az extinkciós modulus értékei olyan alacsonyak, hogy pontosabb méréseket nem engednek meg. A szűrő megválasztása tehát bizonyos nehézségekbe ütközik.

Szükségesnek mutatkozott ezért az egyes szűrőkre vonatkozólag különböző rétegvastagságoknál megállapítani az extinkciós modulus értékeit. Egy hasonló összetételű, de rövidebb ideig hevített laktózoldatból a következő adatokat kaptam:

2. táblázat.

Rétegvastagság cm	optikai súlypont								
	457	462	498	510	534	552	571	597	617
0,25	0,680	—	—	—	—	—	—	—	—
0,50	0,660	0,600	0,380	0,360	0,300	0,180	0,180	0,120	0,100
1,00	0,640	0,590	0,380	0,340	0,270	0,200	0,150	0,110	0,090
1,50	0,680	0,607	0,373	0,340	0,267	0,193	0,147	0,107	0,087
2,50	0,644	0,576	0,376	0,336	0,268	0,200	0,148	0,100	0,084
5,00	—	—	0,356	0,360	0,266	0,198	0,144	0,098	0,082



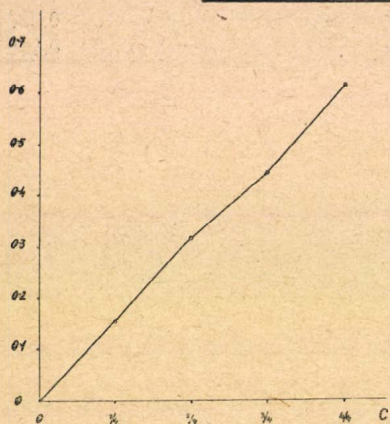
2. ábra.

Legcélszerűbb szűrőnek még a 498 $m\mu$ -os mutatkozik tehát. A diszperziós görbe emelkedése itt is meredek ugyan, a különböző rétegvastagságoknál mért extinkciós modulusértékek azonban eléggé állandók és viszonylag² elég nagyok is.

Koloriméteres méréseknél tisztázni kell, hogy az oldat követi-e a Beer-féle törvényt. A tejcukor-karamelre vonatkozólag ezt a törvényt megerősítettnek találtam. Egy karameloldatból négyféle hígítású oldatot készítettem. Jelöljük az eredeti karameloldat koncentrációját c -vel. Ebből 25,50, illetve 75 ml-t vízzel 100-ra hígítottam; koncentrációk: $\frac{1}{4} c$, $\frac{2}{4} c$, $\frac{3}{4} c$. 498 $m\mu$ -os szűrővel az extinkciós modulusok értékei a következők voltak:

3. táblázat.

koncentráció		extinkciós modulus	
	rel. 0/0	m_{489}	rel. 0/0
$1/4$ c	25	0,156	25
$2/4$ c	50	0,318	51
$3/4$ c	75	0,445	72
$4/4$ c	100	0,620	100



3. ábra.

Miután a mérés alapfeltételei most már adva voltak, hozzáfogtam a vizes laktózoldatok hevítésekor fellépő szín tanulmányozásához.

A hőfok szerepének tisztázása céljából 80, 100, 120, 140, illetve 160°-ra melegítettem a laktóz-foszfát-oldat egy-egy próbáját. A kísérlet kivitele nehézségekbe ütközött, mert a 100°-nál nagyobb hőmérsékleteken zavarólag hat, hogy az oldat a 100°-ról a kívánt hőfokra való felhevítés és a 100°-ra történő lehűlés közben is jelentékeny mértékben karamelizálódhat, különösen ha ez a felhevítés és lehűlés hosszabb

ideig tart, amit autokláv használata esetén nem lehet elkerülni.

A következő táblázat adatai ezért csak tájékoztató következtetésekre adják meg a lehetőséget.

4. táblázat.

Hevítés	m_{498}	pH	
		hevítés előtt	hevítés után
80 C° : 60 perc	0,004	7,93	7,77
100 „ 60 „	0,361	7,93	7,08
100—120 „ 7 „	0,725	7,93	6,07
120 „ 60 „			
120—400 „ 10 „	0,889	7,93	5,02
100—140 „ 20 „			
140 „ 60 „	2,380	7,93	4,47
140—100 „ 25 „			
100—160 „ 35 „	2,380	7,93	4,47
160 „ 30 „			
160—100 „ 25 „	2,380	7,93	4,47
160 „ 25 „			

Világosan kitűnik már ebből az összeállításból is, hogy a hőfoknak a karamelképződésre igen nagy befolyása van. A táblázatban mindenütt feltüntettem a kezdeti és a hevítés után kialakult pH-

értéket. Jól látható, hogy minél erősebb a bomlás, annál jobban megsavanyodik hevítés alatt a közeg.

A hevítés időtartamának a karamelizálódásra gyakorolt hatását a következőképen vizsgáltam: A fenti összetételű laktóz—foszfát-oldatot 6 egyenlő részre osztottam. Mindegyiket beletéve az autoklávba, 120^o-on tartottam az oldatokat. 150 perc elteltével kivettem az egyiket, a többit további 150 percig tartottam 1 atmoszféra túlnyomáson. Most kivettem a következőt. A visszamaradókat újabb 150 perces hevítésnek tettem ki 120^o-on s így tovább.

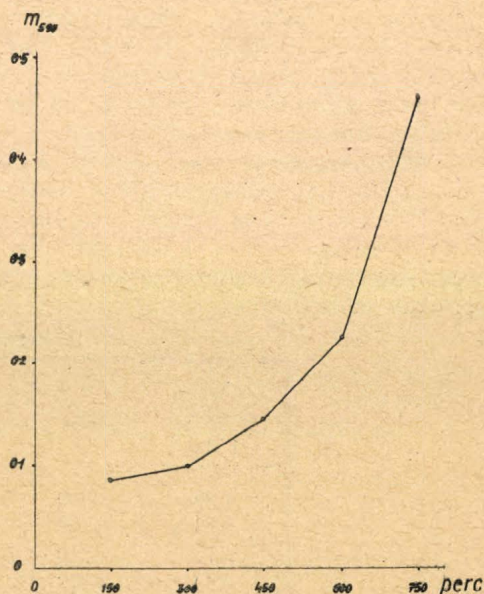
A különböző ideig 120^o-on tartott laktózoldatok extinkciós modulusai 597 m μ -os szűrővel mérve, a következők voltak (498-as szűrővel nem lehetett dolgozni, mert a 600, illetve 750 percig hevített oldatok olyan erős színűek voltak, hogy csak nagyon kis — néhány mm-es — rétegvastagságnál lehetett volna belőlük 498-as szűrővel megállapítani az extinkciós modulust, a többi oldatnál viszont csak aránylag nagy — néhány cm-es — rétegvastagságban volt lehetséges a mérés, olyan gyenge színűek voltak):

5. táblázat.

A hevítés időtartama perc	m ₅₉₇	pH	
		hevítés előtt	hevítés után
150	0,087	8,18	5,13
300	0,100		4,83
450	0,147		4,60
600	0,226		4,43
750	0,460		4,41

A hevítés folyamán tehát a színerősség eleinte csak lassan, később azonban már rohamosan növekszik, a pH-csökkenés ezzel szemben először gyors, aztán viszont meglassódik.

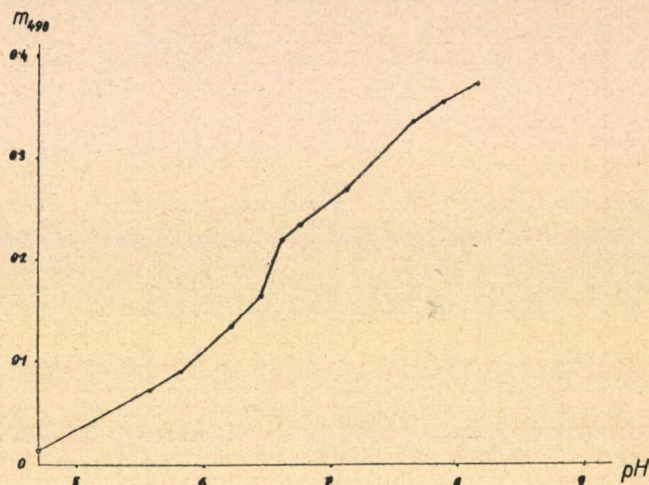
A közeg hidrogénion-koncentrációjának az oldat barnulására gyakorolt hatását úgy vizsgáltam, hogy primér és szekundér foszfátok (*Soerensen* szerint) keverésével különböző pH-jú kiegyenlítő oldatokat állítottam elő és azonos laktózmennyiséget (5%) adtam hozzájuk. A foszfátok adagolásánál vigyáztam arra, hogy minden egyes próbában a bemért foszfátok összes mennyisége ($\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)



4. ábra.

0,5%-nyi legyen. Az oldatokat 150 percig 120°-on tartottam. Az eredmény a következő táblázatban foglalható össze:

pH	hevítés előtt	4,70	5,58	5,83	6,22	6,46	6,63	6,78	7,14	7,66	7,90	8,17
	hevítés után	4,67	5,24	5,33	5,34	5,34	5,34	5,34	5,34	5,30	5,32	5,29
m_{498}		0,012	0,071	0,090	0,133	0,164	0,220	0,235	0,269	0,336	0,353	0,372



5. ábra.

Látható, hogy a kezdeti pH-nak az extinkciós modulusra igen nagy hatása van. 4,7-es kezdeti pH-érték esetén az oldat alig színeződik hevítés hatására. Minél kevésbé savanyú aztán az oldat, annál erősebb a cukorbomlás. Érdekes, hogy a pH-nak melegítéskor bekövetkező csökkenése 4,70-es kezdeti értéknél nullának vehető, ettől felfelé pedig állandóan növekszik, de úgy, hogy a végső (hevítés utáni) érték mindig ugyanaz: 5,3 körüli.

Megvizsgáltam még, hogy a laktóztöménység hogyan befolyásolja a keletkezett szín erősségét. Olyan foszfátkiegyenlítőt állítottam elő, melynek pH-ja 7 körül van, foszfáttartalma pedig $(\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 0,5%. 5 részre osztva, különböző tejcukormennyiségeket adtam hozzá, majd 150 percig 120°-on tartottam a próbákat. A kísérlet a következő adatokat szolgáltatotta:

7. táblázat.

laktóztartalom g/100 ml	m_{498}	pH	
		hevítés előtt	hevítés után
1,00	0,310	6,93	6,27
2,33	0,268	6,98	5,75
4,71	0,249	6,96	5,34
9,60	0,278	6,94	5,09
13,56	0,282	6,93	4,87



6. ábra.

A cukoroldat töménységének tehát az oldat barnulására alig van befolyása. Nem mondható el azonban ez a hevítés közben beálló pH-változásra vonatkozólag. Minél töményebb volt a cukoroldat, annál savanyúbb lesz a közeg a hőbehatás után.

A karamelképződés egyes tényezőinek fentiekben vázolt megvizsgálása után a formaldehidnek a folyamatban játszott szerepét igyekeztem tisztázni.

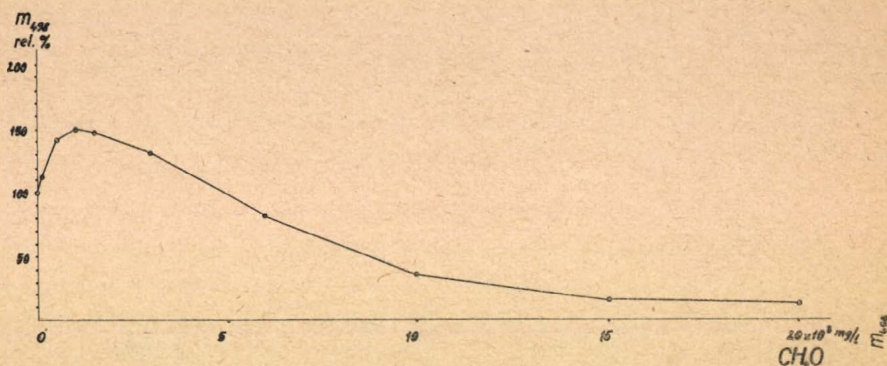
E célból a laktóz—foszfát-oldat próbáihoz változó mennyiségű formaldehidet adtam és 150 percig 120° -on tartottam az oldatokat. Az extinkciós modulusok értékei a következők voltak:

8. táblázat.

CH ₂ O-hozzátét mg/l		0	10	100	500	1000	1500	3000	6000	10.000	15.000	20.000
m_{498}		0,352	0,352	0,396	0,500	0,528	0,520	0,464	0,288	0,124	0,056	0,044
	rel.‰	100	100	112	142	150	147	132	82	35	16	12
pH	hevítés előtt	8,27	8,25	8,24	8,24	8,23	8,20	8,27	8,21	8,18	8,13	8,04
	hevítés után	5,36	5,41	5,88	5,41	5,36	5,33	5,13	4,89	4,75	4,79	4,82

Jól látható, hogy a formaldehidnek a hevített laktózoldat színére gyakorolt hatása erősen függ a töménységétől. Kisebb formaldehid-mennyiségekkel hevítve a tejcukoroldatot, a barnulás, a karamelizálódás mértéke erősödik, mégpedig úgy, hogy kb. 1000 mg/l formaldehid-tartalom esetén éri el a legnagyobb értéket, amikor is kb. 50%-kal sötétebb szín áll elő, mint az ellenpróbában. Nagyobb formaldehid-hozzátétek ezzel szemben az oldat barnulását gátolják. Körülbelül

5000 mg/l formaldehidtartalom esetén az extinkciós modulus ismét ugyanakkora, mint konzerválószer nélkül. Ezen a formaldehidtöménységen túl azután a hevítésre bekövetkező barnulás lényegesen kisebb mértékű, mint a formalinmentes oldatban.



7. ábra.

A laktózoldatok bomlásának vizsgálata kapcsán felmerült a kérdés: Milyen mennyiségi összefüggések állnak fenn a különféle cukoroldatok hevítésre bekövetkező színeződése között?

50—50 ml 0,5%-os $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ -oldatban feloldottam a következő cukormennyiségeket:

- | | |
|------------------------------------|---|
| a) 3 g glükóz ($C_6H_{12}O_6$) | d) 3 g maltóz ($C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$) |
| b) 3 g fruktóz ($C_6H_{12}O_6$) | e) 2,85 g szacharóz ($C_{12}H_{22}O_{11}$) |
| c) 3 g galaktóz ($C_6H_{12}O_6$) | f) 3 g laktóz ($C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$) |

Az oldatokat 150 percig 120° -on tartottam. Az extinkciós modulus értékei a következők voltak:

9. táblázat.

	Extinkciós modulus		pH	
	m_{498}	rel. %	hevítés előtt	hevítés után
glükóz	1,96	100	7,97	5,68
fruktóz	2,30	117	7,98	4,98
galaktóz	2,00	102	7,98	5,47
maltóz	0,78	40	7,98	5,47
szacharóz	0,10	5	8,05	7,96
laktóz	0,75	38	8,04	5,52

Feltűnő, hogy a diszacharidok bomlása azonos körülmények között, autoklávban egyidejűleg hevítve, lényegesen kisebb mértékű, mint a monoszacharidoké. Ennek a jelenségnek minden valószínűséggel a komponens monoszacharidok között a diszacharidokban fennálló glü-

kozidos kötés a magyarázata, ugyanis mihelyt ez a kötés megszűnik, az oldat barnulása a monoszaharidokéhoz hasonló mértékűvé válik:

50—50 ml 0,5%-os $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -oldatban feloldottam a következő cukormennyiségeket:

- a) 3 g glükóz
 b) 3 g galaktóz
 c) 1,5 g glükóz + 1,5 g galaktóz
 d) 3 g laktóz
 e) 3 g fruktóz
 f) 1,5 g glükóz + 1,5 g fruktóz
 g) 2,85 g szaharóz.

150 perces 120° -on való hevítés után meghatároztam az extinkciós modulusokat:

10. táblázat.

	Extinkciós modulus		pH	
	m_{498}	rel. %	hevítés előtt	hevítés után
glükóz	1,96	100	8,03	5,88
galaktóz	2,06	105	8,04	5,68
glükóz + galaktóz	2,04	104	8,04	5,77
laktóz	0,74	38	8,04	5,74
fruktóz	2,24	114	8,03	5,43
glükóz + fruktóz	2,05	105	8,04	5,72
szaharóz	0,08	4	8,07	7,88

Összefoglalás.

A vizes laktózzoldatok magasabb hőn történő hevítésekor létrejövő bomlást tanulmányozva, az ilyenkor fellépő szín koloriméteres vizsgálatával foglalkoztam. Először a célnak megfelelő szűrőt kerestem, azután megállapítottam a Beer-féle törvény érvényességét a keletkezett színre vonatkozólag. Megvizsgáltam az oldat barnulásának függését különböző tényezőktől.

A hőfok nagyon erősen befolyásolja a karamelizálódást. A hőmérséklet emelkedésével hirtelen növekszik a szín erőssége. A hevítés után mért pH ugyanekkor fokozatosan csökken. A hevítés időtartamától is erősen függ a barnulás. Eleinte lassan erősödik csak a szín, később azonban hirtelen erős színmélyülés jön létre. A hevítés után beállt pH ezzel szemben eleinte nagyon gyorsan csökken, később aztán már alig változik. Az oldat hidrogénionkoncentrációja szintén nagyon fontos szerepet játszik a bomlásban. Minél kevésbé lúgos a közeg kezdetben, annál kisebb mértékű a barnulás. A savanyodás is annál erősebb, minél lúgosabb volt eredetileg az oldat. A laktózkoncentráció alig befolyásolja a hevítéskor létrejövő szín erősségét, az oldat pH-ja viszont annál erősebben csökken, minél több volt benne a cukor.

A formaldehidnek az oldat színére gyakorolt hatása kettős. Kis töménységben jelentékenyen fokozza a barnulást, nagyobb töménységben azonban határozottan gátolja a szín kifejlődését.

Különböző mono- és diszaharidok karameлизálódását összehasonlítva, kitűnt, hogy a glükóz és a galaktóz kb. azonos erősségű színt adnak, a fruktóz valamivel (kb. 15%-kal) erősebbet, a maltóz és laktóz jóval (kb. 60%-kal) gyengébbet; a szaharóz alig bomlott. A diszaharidokat alkotó monoszaharidok keverékei (mesterséges „invertcukrok“) kb. ugyanolyan erősen színeződtek, mint a monoszaharidok.

Caramelisierung wässriger Lactose-Lösungen.

Die beim Erhitzen von wässrigen Milchsuckerlösungen auftretende Färbung wurde kolorimetrisch untersucht.

Zunächst wurde ein geeignetes Filter gewählt, und die Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes festgestellt. Hierauf wurde der Einfluss verschiedener Faktoren auf die Färbung nachgeprüft.

Die Temperatur spielt eine wichtige Rolle bei der Caramelisierung der Lösungen. Die Intensität der Farbe steigt mit zunehmender Temperatur rasch an. Die nach der Erhitzung gemessene Wasserstoffionenkonzentration nimmt dabei erheblich zu. Auch die Erhitzungszeit hat einen grossen Einfluss auf die Färbung. Die Farbintensität wächst zuerst nicht beträchtlich, später tritt aber rascher Aufstieg ein. Die sich nach dem Erhitzen einstellende Wasserstoffionenkonzentration nimmt dagegen anfangs sehr schnell zu, danach ändert sie sich aber fast garnicht mehr. Die Zersetzung der Lactose-Lösungen hängt auch vom ursprünglichen pH ab. Je grösser der pH-Wert vor dem Erhitzen, umso stärker wird die eintretende Färbung. Die Säurebildung nimmt ebenfalls mit wachsenden pH zu. Die Lactose-Konzentration beeinflusst die Farbe kaum, der pH-Wert der erhitzten Milchsuckerlösung wird aber) niedriger, wenn diese konzentrierter war.

Auch die Einwirkung von Formaldehyd wurde untersucht. Formaldehyd in kleineren Konzentrationen erhöht die Intensität der Farbe beträchtlich (bei einer Konzentration von etwa 1000 mg/l um rund 50 %). Grössere Formaldehydmengen (über 5000 mg/l) bewirken dagegen eine starke Abnahme in der Farbintensität.

Zuletzt wurde das Braunwerden verschiedener Mono- und Disaccharide (ihre Lösungen unter denselben Bedingungen erhitzt) verglichen. Es stellte sich heraus, dass Glucose- und Galactose-Lösungen ungefähr gleich stark gefärbt werden, Fructose-Lösungen etwas (um rund 15 %) kräftiger, Maltose- und Lactose-Lösungen dagegen viel (etwa um 60 %) schwächer; Saccharose erlitt beinahe keine Zersetzung. Gemische der Komponenten der Disaccharide (künstliche „Invertzucker“) färbten sich etwa gleich stark wie die Monosaccharide.

K. Vas.

A glukorezacetofenon szerkezete és új szintézises glukozidek.¹

Mauthner Nándor-tól.

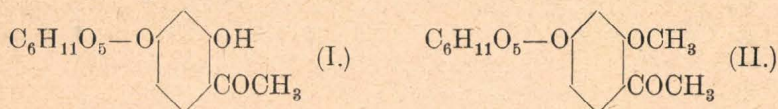
Érk. 1943. X. 28.

Rövid ideje, hogy közzétettem a glukorezacetofenon szintézisét² rezacetofenonból meg acetobromglukózból és a keletkező tetraacetyl-származék ezt követő elszappanosítása útján a szabad glukoziddá. A szerkezeti képletet analógiából következtetve írtam fel, amennyiben feltettem, hogy a rezacetofenon kondenzációja egészen úgy történik, mint a rezacetofenon metilezése dimetilszulfáttal. Most sikerült a glukozid metilezése útján diazometánnal a végleges szerkezeti képletet megállapítani. A glukorezacetofenon metilezése útján fölös diazo-

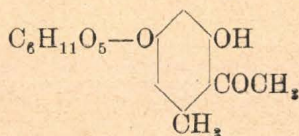
¹ A Pázmány Péter Tudományegyetem általános kémiai intézetében készült dolgozat.

² Journ. für prakt. Chemie 160, 33 (1942).

metánnal és az ezt követő hidrolízis útján aglykon gyanánt izopaeonol keletkezett, miáltal a glukorezacetofenon szerkezeti képletét (I.) véglegesen megállapítottam:



A metilezésnél előálló glukozopaeonolt közvetlen is elő lehetett állítani izopaeonolból, amit már régebben előállítottam³ acetylmonometilrezorcinnal az acilgyökök vándorlásának módszerével. E célból izopaeonolt kinolines közegben acetobromglukózzal kondenzáltam ezüstoxid segítségével tetraacetyl-glukozopaeonollá. Az acetyl származék elszappanosítása útján híg bázisvízzel közönséges hőmérsékleten a glukozopaeonol (II.) képződött. E vegyület a már előzőleg előállított izomérjétől a glukopaeonoltól, amely a természetben is előfordul, a sokkal kisebb oldhatóságával különbözik. Végül még az orcacetofenon glukozidját is előállítottam, mert az orcin és éterjei igen elterjedtek a természetben. Orcacetofenont kinolines közegben ezüstoxid segítségével kondenzáltam acetobromglukózzal s így a tetraacetylglukorezacetofenont nyertem. Az acetyl származék híg bázisvízzel való elszappanosítása útján glukoorcacetofenon (III.) képződött:



Kísérleti rész.

A glukorezacetofenon metilezése.

1 g glukorezacetofenont 70 cm³ tömény metilalkoholban oldottam és jéggel való hűtés közben 10 g nitrozometilkarbamidból előállított éteres diazometánoldattal elegyítettem. A reakcióelegyet két napig közönséges hőmérsékleten állni hagytam, miközben az oldat diazometántól mentessé vált. Az étert ledesztilláltam, a metilalkoholt pedig 10 cm³-nyire bepárologtattam. Ezután 2 g nátriumhidroxidot adtam az oldathoz és félóra hosszat forraltam. Az oldatot híg sóssal megsavanyítottam és éterrel többször kioldottam. Az éter elpárolgatása után visszamaradó terméket ligroinból átkristályosítottam, így 138 C°-on olvadó izopaeonolt nyertem, melyet egy előzőleg előállított készítménnyel⁴ azonosítottam.

Tetraacetylglukozopaeonol.

Az alábbi kísérletekhez szükséges izopaeonolt monometilrezorcinnal állítottam elő a Hoesch-féle szintézis⁵ útján és az egyidejűleg keletkező paeonoltól vízgőzdesztilláció útján különítettem el. 10 g

³ Journ. für prakt. Chemie 136, 208 (1933).

⁴ Loc. cit.

⁵ Ber. 48, 1122 (1914).

monometilrezorcinnból 2·3 g izopaeonolt nyertem. 3 g izopaeonolt és 7·4 g acetobromglukózt 10 cm³ vízmentes kinolinban oldottam, 2·6 g ezüstoxidot adtam hozzá és 20 percig üvegpálcával kevertem. Időnkénti vízzel való hűtés útján a hőmérséklet emelkedését megakadályoztam. Ezután a reakcióelegyet egy órára exsikkátorba helyeztem. A reakcióelegyet 60 cm³ jégecettel leöntöttem, jól összekevertem és két redős szűrőn kétszer 750 cm³ vízbe szűrtem. Mindegyik szűrőt 20 cm³ jégecettel kimostam és éjjelen át állni hagytam. A kiváló terméket ezután redős szűrőn megszűrtem, vízzel jól kimostam és másnapig szűrőpapíron szárítottam. A vegyületet további tisztítás céljából alkoholból átkristályosítottam. Termelés 5·8 g.

3·182 mg anyag adott: 6·474 mg CO₂-t, 1·580 mg H₂O-t.

A C₂₃H₂₈O₁₂ képlet alapján a számított értékek: C = 55·64%, H = 5·64%.

Kísérletileg talált értékek: C = 55·47%, H = 5·51%.

A tetraacetilglukoizopaeonol szintelen tűkben vált ki, amelyek 129—130 C°-on olvadnak.

Glukoizopaeonol.

3 g finomra porított tetraacetilglukozidet 12 g báriumhidroxidból és 200 cm³ vízből készített oldattal 16 óra hosszat a rázógépen közönséges hőmérsékleten erősen összeráztam. Ezután a fölös báriumot szénsavval kicsaptam, a báriumkarbonátot leszűrtem és vízzel jól kimostam. A szüredéket vákuumban 40 C°-on kis térfogatra bepárologtattam és az oldatot vákuumexsikkátorban kénsav felett szárazra bepárooltam. A visszamaradó terméket porítottam és háromszor etilacetáttal kioldottam. Az oldat bepárologtatásakor a glukozid kikristályosodik, ezt további tisztítás céljából még egyszer etilacetáttal átkristályosítottam.

3·002 mg anyag adott: 5·862 mg CO₂-t és 1·102 mg H₂O-t.

A C₁₄H₂₀O₈ képlet alapján a számított értékek: C = 53·16%, H = 4·05%.

Kísérletileg talált értékek: C = 53·29%, H = 4·07%.

A glukoizopaeonol szintelen tűkben válik ki, amelyek 171—172 C°-on olvadnak. A glukozid könnyen oldódik vízben és alkoholban. Hidegen etilacetátban nehezen oldódik, ellenben könnyen melegben.

Tetraacetilglukooreacetofenon.

E vegyület előállításához szükséges oreacetofenont orcinnból állítottam elő a *Hoesch*-féle szintézis útján. 5 g vízmentes orcinnból 2·4 g oreacetofenont nyertem. 2 g oreacetofenont és 4·1 g acetobromglukózt feloldottam 10 cm³ vízmentes kinolinban, 1·7 g ezüstoxidot adtam hozzá és üvegpálcával 10 percig jól összekevertem. A reakcióelegyet időnként hideg vízzel hűtöttem. A reakcióelegyet egy órára exsikkátorba tettem. Ezután leöntöttem 60 cm³ jégecettel, jól összekevertem és két redős szűrőn kétszer 750 cm³ vízbe szűrtem. Mindegyik szűrőt 20 cm³ jégecettel kimostam és másnapig állni hagytam. Másnap a kivált csapadékot redős szűrőn leszűrtem és vízzel jól kimostam. A terméket másnapig szűrőpapíron szárítottam és alkoholból többször átkristályosítottam.

3.192 mg anyag adott: 6.540 mg CO_2 -t és 1.618 mg H_2O -t.

A $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_{12}$ képlet alapján a számított értékek: $\text{C} = 55.64\%$, $\text{H} = 5.64\%$.

Kísérletileg talált értékek: $\text{C} = 55.85\%$, $\text{H} = 5.65\%$.

A tetraacetilglukoorcacetofenon szintelen tűkben válik ki, amelyek $127-128^\circ\text{C}$ -on olvadnak.

Glukoorcacetofenon.

3 g finomra porított tetraacetilglukoorcacetofenont 12 g báriumhidroxidból és 200 cm^3 vízből készített oldattal 16 óra hosszat a rázógépen közönséges hőmérsékleten erősen összeráztam. A fölös báriumot szénsavval kicsaptam, a báriumkarbonátot leszűrtem és vízzel jól kimostam. Az átszűrt folyadékot vákuumban 40°C -on kis térfogatra bepárologtattam és az oldatot vákuumexsikkátorban kénsav felett tökéletesen beszáritottam. A porított terméket etilacetáttal háromszor kioldottam és az oldatot bepárologtattam. Az oldat kihülésekor a glukozid kikristályosodik. Termelés 1.2 g. A glukozid további tisztítása céljából még egyszer etilacetátból átkristályosítottam.

4.770 mg anyag adott: 9.620 mg CO_2 -t és 2.675 mg H_2O -t.

A $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_8$ képlet alapján a számított értékek: $\text{C} = 54.87\%$, $\text{H} = 6.09\%$.

Kísérletileg talált értékek: $\text{C} = 54.73\%$, $\text{H} = 6.24\%$.

A glukoorcacetofenon szintelen tűkben válik ki, amelyek $189-190^\circ\text{C}$ -on olvadnak. A glukozid könnyen oldódik vízben. A vegyület nehezen oldódik hideg etilacetátban, de melegben könnyen. A glukozid vizes oldatát vasklorid vörösré színe festi.

Über die Konstitution des Glucroresacetophenons und neue synthetische Glucoside.

Vor kurzem teilte ich in diesem Journale die Synthese des Glucroresacetophenons mit durch Kondensation von Acetobromglucose mit Resacetophenon und nachfolgender Verseifung des Tetraacetylglucosids zum freien Glucosid. Die Aufstellung der Konstitutionsformel gründete sich auf einen Analogieschluss, dass nämlich die Glucosidilierung des Resacetophenons ganz gleich erfolgt, wie die Methylierung desselben. Jetzt gelang es durch Methylierung dieses Glucosids die endgültige Konstitutionsformel aufzustellen. Bei der Methylierung des Glucroresacetophenons mittelst überschüssigem Diazomethan und nachfolgender Hydrolyse wurde als Aglykon Isopaeonol erhalten; hiernach ist die Konstitutionsformel des Glucroresacetophenons sichergestellt. Das bei der Methylierung entstehende Glucisopaeonol konnte auch direkt aus dem Isopaeonol gewonnen werden, welche Verbindung ich früher schon durch Acylwanderung aus Acetylmonomethylresorcin erhalten habe. Das Isopaeonol wurde mit Acetobromglucose in Chinolinlösung durch Silberoxyd zum Tetraacetylglucisopaeonol kondensiert. Durch Verseifung des Acetylderivates mit verdünnter Barytlauge bei gewöhnlicher Temperatur wurde Glucisopaeonol erhalten. Es unterscheidet sich durch viel geringere Löslichkeit von dem früher schon synthetisiertem Glucopaeonol, welches auch in der Natur vorkommt. Schliesslich habe ich auch das Glucosid des Orcacetophenons synthetisiert, da das Orcin und Aether desselben in der Natur sehr verbreitet sind. Das Orcacetophenon wurde in Chinolin gelöst und mit Acetobromglucose bei Gegenwart von Silberoxyd kondensiert, wodurch Tetraacetylglucoorcacetophenon erhalten wurde. Aus dem Acetylderivat wurde durch Verseifung mit kalter Barytlauge das Glucoorcacetophenon erhalten. [Erschien im Journ. für prakt. Chemie 161, 284 (1943).]

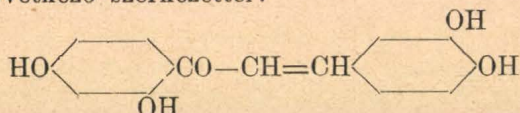
F. Mauthner.

A glukobutein szintézise.¹

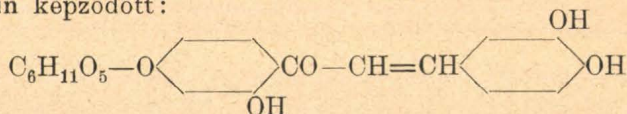
Mauthner Nándor-tól.

Érk. 1943. X. 28.

Több évvel ezelőtt *Perkin* és *Hummel*² egy Indiában honos növényből, a *Butea frondosából* elkülönítették ennek sárga festőanyagát, melyet ezen előfordulása alapján buteinnek neveztek. Ezután *Price*³ kimutatta, hogy ugyanezen festőanyag egy nálunk is honos növényben, a *Dahlia variabilisben*, a *georginában* is előfordul. *Price* szintúgy a buteinnek protokatechualdehydből és resacetofenonból való szintézise útján kimutatta, hogy a butein szerkezetére nézve egy tetroxy-chalkon, a következő szerkezettel:



*Geissmann*⁴ azt találta, hogy a butein eredetileg a növényekben glukozidja alakjában fordul elő. A természetes glukozidek szintézisével foglalkozó munkáim folytatásaképpen megkísérleltem a glukobutein szintézisét. A chalkonok glukozidjait eddig úgy állították elő szintézis útján,⁵ hogy vagy egy oxialdehyd, vagy egy oxiketon glukozidjából indultak ki és ezt erős nátronlúg hatására kondenzálták egy oxiketonnal vagy egy oxialdehyddel a chalkonglukoziddá. Én más utat választottam, amennyiben a kész aglykonból indultam ki és ezt kondenzáltam acetobromglukózzal. Ez az út járhatónak bizonyult a legutóbb közzétett resacetofenonglukozid szintézisének⁶ nyert tapasztalataim szerint. Ennek megfelelőleg buteint kinolines oldatban kondenzáltam acetobromglukózzal ezüstoxid jelenlétében tetraacetylglukobuteinné. E vegyületet hideg baritvízzel elszappanosítva a glukobutein képződött:



A glukóz valószínűleg a ketogyökhöz paraállásban levő hidroxilgyökhöz kapcsolódott analógia alapján a resacetofenonnak acetobromglukózzal való reakciója alapján.

Kísérleti rész.

Tetraacetylglukobutein.

A buteint lényegében *Geissman*⁷ adatai szerint állítottam elő és az alábbi készüléket használtam, mely sokkal egyszerűbb, mint

¹ A Pázmány Péter Tud. Egyetem általános kémiai intézetében készült dolgozat.

² Journ. Chem. Soc. 85, 1459 (1904).

³ Journ. Chem. Soc. 1019 (1939).

⁴ Journ. Am. Chem. Soc. 63, 656 (1941).

⁵ Bargellini et de Fazi, Gazz. chim. ital. 44, II. 520 (1914).

⁶ Journ. für prakt. Chemie 160, 33 (1942).

⁷ Loc. cit.

az e célra ajánlottak. Egy félliteres porüvegben, amelynek parafadugójába bevezetőcsövet, csepegtetőtölcsért és egy Göckel-féle higany-szelepet alkalmaztam, beleöntöttem 5 g protokatechualdehyd és 5·5 g resacetofenon 10 cm³ alkoholos oldatát. Ehhez jeges vízzel való hűtés közben hozzácsepegtettem 50 g káliumhidroxidnak 35 cm³ vízben való oldatát. Az egész kísérletet nitrogénáramban végeztem és a reakcióelegyet öt napon át közönséges hőmérsékleten nitrogéntúlnyomás alatt állni hagytam. E kísérletekhez szükséges resacetofenont a *Hoesch*-féle⁸ szintézis útján állítottam elő, mely eljárás sokkal jobb termelést és tisztább terméket eredményez, mint a *Nencki* és *Sieber*-féle reakció. A reakcióelegyet híg sósavval megsavanyítottam és éjjelen át állni hagytam. Azután a chalkont leszűrtem, vízzel jól kimostam és híg alkoholból kristályosítottam át. Olvp. 213—214 C°. Termelés 2·8 g.

2 g chalkont és 3 g acetobromglukózt feloldottam 10 cm³ vízmentes kinolinben, 1·7 g ezüstoxidot adtam hozzá és időnkénti vízzel való hűtés közben üvegpálcikával 20 percig kevertem. Ezután a reakcióelegyet 1 órára exsikkátorba helyeztem. A reakcióelegyet 60 cm³ jégecettel leöntöttem, jól összekevertem és két redős szűrőn kétszer 750 cm³ vízbe szűrtem, végül mindegyik szűrőt 20 cm³ jégecettel kimostam. A szüredéket éjjelen át állni hagytam, redős szűrőn megsűrtem és vízzel jól kimostam. Szűrőpapíron megszáritva alkoholból kristályosítottam át, miközben csontszénnel szintelenítettem. A terméket alkoholból még kétszer kristályosítottam át. Termelés 0·6 g.

4·210 mg anyag adott: 8·895 mg CO₂ és 1·875 mg H₂O.

C₂₃H₃₀O₁₄ képlet alapján a számított értékek: C = 57·80 %, H = 4·98 %.

Kísérletileg talált értékek: C = 57·60 %, H = 4·94 %.

A tetraacetilglukobutein barnavörös tűkben kristályosodik, amelyek 193—194 C°-on olvadnak. A termék nehezen oldódik hideg alkoholban, melegben könnyen.

Glukobutein.

2 g finomra porított tetraacetilbuteint 12 g báriumhidroxidból és 200 cm³ vízből készített oldattal közönséges hőmérsékleten 16 óra hosszat a rázógépen jól összeráztam. A fölös báriumhidroxidot szén-savval kicsaptam, a báriumkarbonátot leszűrtem és vízzel jól kimostam. Az oldat még szén-savval ki nem csapódó báriumot tartalmaz, amelynek eltávolítására egyenértékű ammoniumsulfátoldattal elegyítettem. A bárium-sulfátot leszűrtem, vízzel jól kimostam és az oldatot vákuumban 40 C°-on kis térfogatra bepárologtattam. Az oldatot vákuumexsikkátorban kénsav felett szárazra bepárologtattam. A visszamaradó terméket porítva etilacetáttal háromszor kioldottam. A bepárologatott oldatból a glukozid világossárga tűkben kikristályosodik. A vegyületet további tisztítása céljából még egyszer etilacetáttal át-kristályosítottam. A glukobutein sárga tűkben válik ki, amelyek 185—186 C°-on olvadnak.

⁸ Ber. 48, 1122 (1914).

3.670 mg anyag adott: 7.830 mg CO_2 -t és 1.710 mg H_2O -t.
 $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$ képlet alapján a számított értékek: $\text{C} = 58.06\%$,
 $\text{H} = 5.06\%$.

Kísérletileg talált értékek: $\text{C} = 58.17\%$, $\text{H} = 5.17\%$.

Die Synthese des Glucobuteins.

Vor mehreren Jahren hatten *Perkin* und *Hummel* aus einer in Indien heimischen Pflanze aus der *Butea frondosa* deren gelben Farbstoff isoliert und ihm nach diesem Vorkommen Butein genannt. Nachher fand *Price* denselben Farbstoff in einer auch bei uns heimischen Pflanze, in der *Georgine* (*Dahlia variabilis*). *Price* zeigte auch durch die Synthese aus Protocatechualdehyd und Resacetophenon, dass das Butein ein Tetraoxychalkon ist. *Geissman* fand, dass das Butein in der Pflanze in Form eines Glucosids vorkommt. In Fortsetzung meiner synthetischen Untersuchungen über natürliche Glucoside versuchte ich auch die Synthese dieses Glucosids. Die Synthese der Glucoside der Chalkone wurde bisher ausschliesslich derart ausgeführt, dass man von einem Glucosid eines Oxyaldehyds oder Oxyketons ausging und dieses mit einem Oxyketon oder einem Oxyaldehyd bei Gegenwart starker Natronlauge zum Chalkonglucosid kondensierte. Ich schlug einen anderen Weg ein, indem ich vom fertigen Aglikon ausging und dieses mit Acetobromglucose kondensierte. Dieser Weg zeigte sich gangbar durch meine früheren Versuche über die Synthese des Glucosacetophenons. Dementsprechend wurde Butein in Chinolinlösung mit Acetobromglucose durch Silberoxyd zum Tetraacetylglucobutein kondensiert. Dieser lieferte bei der Verseifung durch kalte Barytlauge das Glucobutein. Die Haftstelle des Glucose-restes ist wahrscheinlich bei der paraständigen Hydroxylgruppe zur Carbonylgruppe wegen der Analogie der Glucosidierung des Resacetophenons. [Erschienen im Journ. für prakt. Chemie 161, 280 (1943).]

F. Mauthner.

Fajans-féle titrálás ultraibolya fényben.*

A Fajans-féle titrálási módszernek alapját az képezi, hogy az ezüsthalogénidek és általában nehézfémekkel csapadékot létesítő vegyületek bizonyos indikátorok alkalmazása esetén szenszibilizálhatók. Ha az oldatban kolloid részecskék vannak, ezek a festéket, annak savanyú vagy bázisos természete szerint felületükön adszorbeálják oly módon, hogy a kolloid pozitív vagy negatív töltésétől függően a festék anionját, illetve kationját adszorbeálja és ha egyidejűleg nehezen oldódó csapadék is képződik, a titrálás vége a színátcsapáskor jól észlelhető.

A természetes fényben végzett titrálások mellett főleg *Fleck*, *Holness* és *Ward*, majd *Goto* foglalkoztak adszorpciós titrással szűrt ultraibolya fényben. Adataik kiegészítése és az analitikai szempontból meg nem felelőknek ellenőrzése céljából a következő meghatározások történtek.

Indikátorok közül a fluoreszcein-nátrium, eozin „bläulich“, erit-rozin, floxin BBN, rodamin 6G, primulin, tioflavin S, tripaflavin és morin váltak be. Ezek közül a rodamin 6G, primulin, tioflavin S és

* *Zádor György* bölcsészdoktori értekezésének kivonata. Az értekezés a m. kir. Horthy Miklós Tudományegyetem Általános és Szervetlen Vegytani Intézetében készült dr. Kiss Árpád egyetemi ny. r. tanár irányításával. A kivonatot közli: *Schwalm György*.

tripaflavin mint indikátor szűrt ultraibolya fényben még nem volt használatos.

A titrálásnál alkalmazott oldatok töménysége 0,1 n.

Az ólomiónnak meghatározhatósága nátriumkarbonáttal, bóraxal, káliumtartaráttal és ammóniumvanadáttal való titrálással eddig még nem volt ismeretes. Ezeken kívül történt ólom meghatározás nátrium-oxaláttal, nátriumfoszfáttal, káliumkromáttal és káliumferrocianiddal. A titrálási eredményeknek az ekvivalens ponttól való eltérése 0,2% körül ingadozik.

Hasonlóképpen nincs még adat az irodalomban a karbonát-, tartarát-, kromát- és vanadát-iónnak a titrálására ólomnitráttal.

A borát-, oxalát-, foszfát- és ferrocianid-iónnak ólomnitráttal való titrálása volt a további vizsgálat tárgya. Ezeknél a pontosság 0,3–0,6% között változik.

Ezüstmeghatározás történt nátriumkloriddal, káliumbromiddal és káliumjodiddal, káliumrodaniddal, káliumferrocianiddal különböző indikátorok jelenlétében. Itt egyes esetekben a pontosság elérte a 0,1–0,2%-ot. Klorid-, bromid-, jodid-, cianid-, rodanid- és ferrocianid-ionok meghatározása külön, más és más indikátor alkalmazásával történt.

Halogének meghatározásakor egymás mellett, nehézséget okozott a klorid-bromid és a bromid-jodid ionpár, mert ezek ezüstsóinak oldhatósága nagyon közel esik egymáshoz. Meghatározásukra irodalmi adatokat nem találunk. Tioflavin S és fluoreszcein-nátrium indikátorral azonban szűrt ultraibolya fényben titrálható a bromid-jodid egymás mellett is ezüstnitráttal.

Az elért eredmények azt mutatták, hogy *Goto* adatai helyesek és azok az elvégzett kísérletek eredményeivel kiegészíthetők.

Lapszemle.

Rovatvezető: *Dr. Baskai Ernő.*

Mész nélküli erdei talajok reakciójáról. *Vági I.* Erdészeti Lapok, 1942. 82. 164. o. Szerző CaCO_3 -tól mentes, vagy ebben szegény erdei talajok savanyú reakciójának változataival foglalkozik. A talajnevek keletkezésének rövid ismertetése után megállapítja, hogy a sopronvidéki mészmentes talaj mintegy 4 pH egységgel savanyúbb annál a kőzetnél (muszkovitos gneisz, leukofillit), amelyből képződött. Az észlelet magyarázatát a kaolin és a montmorillonit csoportbeli másodlagos agyagásványok és a talajban keletkező humuszanyagok alkotta humusz-zeolit komplexum adja, minthogy ennek alkáli- és alkáliföldfém alkatrészei hidronium (H_3O) ionokkal kicserélődnek. A Ca szükséglet mértéke szempontjából fontos körülmény, hogy a talajban — az aktuális és az aktív savanyúságoknak nevezett pH értékeket létesítő — oldott H-ionok mellett vízben nem oldódó H-ionok is nagy számban találhatók. Ez utóbbiak az ú. n. potenciális savanyúságot okozzák. A potenciális savanyúság Na- vagy Ca-acetát oldattal kimutatható és mérhető is. A $\text{pH} = 5,5$ reakciójú talaj H ionjainak egyrésze n/KCl oldattal is kicserélhető. $\text{pH} = 5,5$ és ennél alacsonyabb pH értékek esetében a kicserélődés folyamán kicserélődési aciditás

jelentkezik. Ennek vizsgálata lehetőséget ad a talajban lejátszódó kémiai változások követésére. A folyamatok taglalása során a szerző kimutatja, hogy a vonatkozó irodalomban a pH érték évi ingadozására megadott 4,5 — (7,5—8,5) közötti számértékek tévesek.

Összehasonlító kolorimetriás vizsgálatok a vas különböző színreakcióival. *Dr. Bencze B.* Mezőgazdasági kutatások, 1943. XVI. 61. o. Az élettani vizsgálatok kis vasmennyiségei csakis kolorimetriás módszerrel, a vasra jellemző, továbbá sorozatos elemzések elvégzésére alkalmas és a kolorimetriás feltételeinek egyébként is megfelelő érzékeny színreakcióval határozhatók meg. A megfelelő folyamat megkeresésére a szerző a ferrivasra érzékeny rodániddal, szulfoszalicilsavval és szalicilsavval, ezeken kívül a ferrovasal színes vegyületet létesítő α , α' -dipiridillel és o-fenantrolinnal végzett vizsgálatokat. Ezek során meghatározta, hogy a színmélység a vas és a kémszer mennyiségével — sav és különféle sók jelenlétében, — végül időben miként változik. Legérzékenyebbnek az o-fenantrolin bizonyult. A szerző megállapította, hogy e kémszernek a *Lambert—Beer* törvényt követő színváltozását az idegen sók jelenléte vagy az időtartam nem befolyásolja, továbbá, hogy a savhatás gyakorlatilag kikapcsolható. A kidolgozott eljárás 250—1 γ -nyi vasmennyiség meghatározására alkalmas.

A szénsalak széntartalmának megállapítása. *Dr. Knapp O.* — Kémikusok Lapja, 1943. IV. 12. o. — Szerző számítási módot ismertet, amellyel nedvesség- és hamumeghatározások alapján a salakban maradt el nem égett vagy a gázosodási folyamatban részt nem vett szén mennyisége kiadódik.

Könyvismertetés.

F. Löwe: Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners. 4., neubearbeitete Auflage. Dresden u. Leipzig, 1943. (243+XIV. lap.)

Löwe jól ismert könyve már 1925 óta szolgálja az optikai mérésekkel dolgozó vegyészek és orvosok munkáját. A Zeiss-műveknél működő jeles szerző főleg az abszorpciós és emissziós spektroszkópiát, a fotometriát, színmérést, kolorimetriát, fluoreszcenciamérést, nefelometriát, a törésmutató mérést és az interferometriát tárgyalja. Mindenütt gondosan ismerteti a készülékeket, azután részletesen leírja használatuk módját, de nem mulasztja el azt sem, hogy a mérések határait megjelölje. Igen részletes irodalmi hivatkozásai lehetővé teszik szükség esetén az eredeti szakmunkák tanulmányozását.

A szerző munkájának új kiadásában mindenütt igyekezett a legújabb haladást is figyelembe venni, miáltal a könyv valóban minden vegyész számára nélkülözhetetlen, aki optikai mérésekkel foglalkozik. Aránylag kis terjedelme nagyon megkönnyíti használatát.

Érdekes figyelemmel kísérni a spektroszkópia jelentőségének az újabb időben való nagy megnövekedését, amit különösen a vas- és fémipar nagy gyártelepeinél észlelhetünk. Ugyancsak igen fontossá váltak a legkülönbözőbb kolorimetriás mérések is analitikai célokra, azonban a fent említett többi módszer gyakorlati jelentősége is mind-

inkább növekszik. A fizikai módszerek előnyomulása a kémiai kutatásban rendszerint az eredmények gyorsabb és biztosabb elérését segíti elő és ezért bizonyára nem tévedünk, ha ennek az iránynak további nagy fejlődését jósoljuk meg.

Náray-Szabó István.

Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie.

8. Auflage (herausg. von der Deutschen Chemischen Gesellschaft)
Berlin: Verlag Chemie.

System Nr. 9.: Schwefel. Teil A. Lieferung 1. (60 lap, fűzve RM 10.) 1942. — Ez a füzet a kén és vegyületeinek történetét ismereti nagy részletességgel, ami annál is inkább indokolt, mert a kén már a legrégebb idők óta ismeretes és példáján mintegy az egész kémia történetét végigkövethetjük. A Krisztus előtti 2. évezredből való Ebers-papirusztól kezdve az asszírokon és görögökön, majd a középkori arab és nyugati alkimistákon át jutunk el az újkorhoz. Egyes megfigyelések dolgában már a régiek is sokat tudtak; így a különböző vitriolokat említik az asszír ékírásos szövegek, a kénsavat először 1250. körül említik bizonyos alkimista iratok. Még a gyakorlati fontosságnál is nagyobb jelentőségű volt az a tény, hogy a középkorban uralkodóvá vált nézet szerint a fémek kénből és higanyból tevődnek össze. Persze a ként és a higanyt itt mint „principiumokat” kell felfogni, vagyis a ként az aristotelesi tűz, a higanyt pedig a víz (nedves és hideg) elvének megtestesítőiként. Mikor azután a puskapor feltalálása révén nagy kénszükséglet állott elő, a terméskén pedig nem bizonyult elegendőnek, más módokat is kerestek kén termelésére. Agricola (1556.) leírja a piritből való desztillációt és megemlíti, hogy Budán kénes források vizéből főzik ki a ként ólomüstökben. Később Szomolnokon javított pörkölési eljárást vezettek be. A kén és vegyületeire vonatkozó ismereteket később a phlogiston-elmélet alapján magyarázták és ez az elmélet hosszú időn át teljességgel uralkodott. Annál nagyobb csodálattal adózhatunk az ép most 200 éve született Lavoisier nagy szellemének, aki teljes világosságot hozott a kémiának ebbe a fejezetébe is. Bebizonyította, hogy a kénsav összetett test, még pedig kénből és oxigénből keletkezik (anhidrid állapotban). Megkülönböztette a kénsavat a kénessavtól és kimutatta, hogy utóbbi kevesebb oxigént tartalmaz. Érdekes, hogy még a kitűnő analitikus Berzelius is nagyon hibásan állapítja meg a kénsav összetétele 1811-ben. Hosszú munka kellett még az analitikai eljárások kifejlesztéséig.

System Nr. 10.: Selen. Teil A. Lieferung 1. (292 lap, fűzve RM 45.) 1942. — Ez a rész a lehető legnagyobb teljességgel ismereti a szelén felfedezését (Berzelius 1818), előfordulását (meteoritokban is), ásványait, teleptanát, a talaj, vizek és élő szervezetek szeléntartalmát. Az előállítási eljárásokkal kapcsolatban közli, hogy ebből a meglehetősen ritka elemből évente több mint 220 tonnát termelnek. Ez legnagyobbbrészt az üvegyártásban és fotocellák készítésére használatos. Ugyancsak részletesen leírja az elem módosulatait, kristályszerkezetét (itt főlegesen több, hibásnak bizonyult adat felsorolása) és fizikai sajátságait, majd kémiai viselkedését.

System Nr. 40.: Actinium und Isotope (Ms. Th.) (82 lap, fűzve RM 16.) 1943. — Teljes monográfiáját kapjuk itt ennek az igen ritka

elemnek, melyből 1 tonna urán mellett csak 0.41 mg van belőle az uránásványokban. A különböző aktíniumkészítmények, különösen a radioaktív szempontból tiszta készítmények előállítását bőven tárgyalja; elemi állapotban tudvalevőleg még nem sikerült elkülöníteni, így atomsúlyának meghatározása is közvetett úton történt: az uránércekben előforduló, 207 atomsúlyú ólomizotóphoz 5 α -rész atomsúlyának hozzászámításával. Radioaktív sajátságainak, egyéb fizikai sajátságainak és kémiai viselkedésének, valamint meghatározásának bő leírása zárja le a monográfiát, melynek második része hasonló beosztásban ismerteti a még ritkább aktíniumizotóp, a mezotórium 2, adatait.

System Nr. 51.: Protactinium und Isotope. (99 lap, füzve RM 19.) 1942. — Az előzőhöz hasonló beosztásban tárgyalja az aktínium anya-elemét, a protaktíniumot, mely az előzőnél jóval gyakoribb, mert 1 tonna urán mellett 314 mg van jelen az uránásványokban. Így sikerült ezt a tantálhoz hasonló elemet fémes állapotban is előállítani, továbbá néhány vegyületét is tiszta állapotban. Ugyancsak bőven ismerteti a protaktínium izotópjainak, az urán X_2 - és urán Z-nek adatait.

Náray-Szabó István.

Jelentés a Kir. Magyar Természettudományi Társulat kémiai szakosztályának 1943. évi október hó 26-án és november hó 30-án tartott 335. és 336. üléséről.

335. *Doby Géza* elnök üdvözölte a nyári szünet után első ízben összegyűlt szakosztályi tagokat és a megjelent vendégeket, majd *Zemplén Géza* felé fordulva öt meleg szeretettel köszöntötte a saját és a szakosztály nevében életének 60-ik évfordulóján, mely éppen egybeesik egyetemi ny. r. tanári működésének 30-ik fordulójával. Kiemelte *Zemplén Gézának* a tudományos kutatásban elért nagy eredményeit, melyekkel nemcsak körünkben, hanem világszerte nagy megbecsülést vívott ki magának. Szakosztályunkban tartott értékes előadásaival mindig lekötötte a hallgatóság figyelmét, szakosztályunknak jegyzője, sok éven át elnöke volt. Összefoglalva *Zemplén Géza* érdemeit, indítványozta, hogy e kettős évforduló alkalmából válassza meg a szakosztály tiszteleti elnöké. A megjelentek *Doby Géza* indítványát egyhangú lelkesedéssel elfogadták és *Zemplén Gézát* a szakosztály tiszteleti elnökévé választották.

Zemplén Géza meghatott szavakkal fejezte ki köszönetét az elnöknek és a szakosztálynak, és kijelentette, hogy ennél kedvesebb meglepetésben és megtiszteltetésben az életben még nem volt része. Büszke arra, hogy a szakosztály öt ugyanolyan megtiszteltetésben részesíti, mint az elnökségben volt elődjét néhai *Ilosvay Lajost*, aki iránti háláját a szakosztály a tiszteleti elnöké váló megválasztással róttá le. A szakosztály ezután még hosszasan ünnepelte *Zemplén Gézát*.

Ezután az elnök felkérésére *Mauthner Nándor* tartotta meg „A glukore-sacetofenon szerkezete és új szintézises glukozidek” és „A glukobutein szintézise” c. előadásait, majd *Papp Szilárd* beszélt a „Mészszénsav egyensúlyban lévő vizek tartozékos szénsav tartalma és a mészre agresszív szénsav kiszámítása”-ról. Az előadás utáni vitában *Gróh Gyula*, *Bitskei József*, *Jendrassik Aladár* és az előadó vettek részt, melyben főleg az egyensúlyi állapotról és az elnevezésekről volt szó.

Ezzel az ülés végetért.

336. *Doby Géza* elnök megnyitotta az ülést és felkérte *Müller Sándort* „A phenylhydriden-váz oxidatív lebontása” c. előadásának megtartására. Az előadás után *Széki Tibor* fejezte ki szerencsekívánatait az előadónak az elért eredményhez, melyet hosszas munkával, nagy tudással és éleslátással sikerült elérnie. Ezután *Vas Károly* tartotta meg előadását a „Tejcukor-oldatok karamelizálódása”-ról. *Müller Sándor* és *Doby Géza* hozzászólása után, elnök az ülést bezárta.

Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le a félv egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefelelvnyomatokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszövegezés nélkül.**

Minden kézirathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen-nyelvű kivonat.

A szerzők díjtalanul 25 darab különlvnyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelevonatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi nyilv. r. tanárhoz küldendők (Budapest, XI. Szent Gellért tér 4.).

A Chemiai Szakosztály előadó üléseit (a nyári szüniő kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környékbeli Tagtársainknak és előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvasatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki e dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendes tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás **rend-**

szerint félóránál tovább nem tarthat. Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késeltessék

1961 MAJ - 2

1911 AUG 1

Felelős szerkesztő és a kiadásért felelős: DR. PLANK JENŐ.

BUZÁROVITS GUSZTÁV KÖNYVNYOMDÁJA ESZTERGOM.

Felelős nyomdatulajdonos: PHILIPP JÓZSEF.